This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

11
Reutter

3 2044 106 380 215

LIBRARY OF SCIENCE
11
OAKES AMES

SP

ECONOMIC BOTANY LIBRARY
OF OAKES AMES

VE RI TAS

HARVARD UNIVERSITY

[redacted] 1906.
95371
AUG -1 1928
9

Ueber

Mastix, Caricari-Elemi

und über verschiedene

Gräberharze aus Karthago.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Bern

von

Louis Reutter, Apotheker

aus La Chaux-de-Fonds.

Bern

Buchdruckerei Neukomm & Zimmermann

1904.

LIBRARY OF SCIENCE
11
OAKES AMES

MICROFILMED AT HARVARD

Von der philosophischen Fakultät auf Antrag des Herrn Prof. Dr. Tschirch angenommen.

Bern, den 5. Dezember 1903.

Der Dekan:
Prof. Dr. Haag.

MEINEN LIEBEN ELTERN

IN DANKBARER LIEBE GEWIDMET.

MASTIX.

Die Geschichte des Mastix reicht so weit zurück, dass die Erforschung sämtlicher Quellen in der Literatur aller Zeiten schon mehr als eine selbständige Arbeit gelten dürfte.

Uebrigens gebührt *Flückiger* das Verdienst, wie für die Geschichte anderer Drogen, so auch für diese aus allen Quellen, die ihm zugänglich waren, alles nur irgend Wichtige gesammelt und in seiner «Pharmacognosie des Pflanzenreiches» veröffentlicht zu haben. Auch *Flückiger*,[1] dessen Angaben ich hier wiedergebe, bestätigt, dass der levantinische Mastix von Pistacia Lentiscus stammt, welche zu der Familie der Anacardiaceen gehört. Die Mastix-Pistacie ist ein ästiges, bis 5 Meter hohes Bäumchen oder ein kräftiger Strauch, der durch die Mittelmeerregion, von Syrien durch Marokko bis nach den Kanarischen Inseln und Portugal als Hauptbestandteil des immergrünen Busches verbreitet ist. Sie dient so allgemein als Brennmaterial, dass ältere Exemplare nicht häufig sind. Ansehnlichere Bäumchen werden in Griechenland bis zu 300 Meter, in Süd-Spanien bis 1200 Meter über dem Meeresspiegel gefunden. Pistacia Lentiscus zieht wärmere Standorte vor und wächst nicht leicht in Gesellschaft von Pistacia Terebinthus,[2] welche das nordafrikanische Harz liefert.

Zu dieser Art sind vielleicht auch als besondere Formen zu zählen die von *Stocks*[3] aufgestellten Pistacia Khinjuk und Pistacia

---

[1] *Flückiger*, Pharmacognosie des Pflanzenreiches, Berlin 1891.

[2] *Engler* in De Candolle Monogr. Phanerogamar., 1883, B. IV, S. 285.

[3] *British and Colonial Druggist*, XXXIV, 1898, Nr. 21. — Jahresberichte der Pharmacie, 1899, S. 56.

cabulica, welche in Kurdistan, Khorassan, Kirman, Belutschistan, Kabul und Sindh wachsen. Ihr Harz ist in Indien als Mustagirumi, römischer Mastix bekannt. Es sieht, in bester Sorte, dem Mastix von Chios fast ganz gleich und ist, in Aceton gelöst, ebenfalls rechts drehend. Bisweilen gelangt die Droge als Bombaymastix oder ostindischer Mastix auf den Londoner Markt.

Köhler[1] gibt folgende Beschreibung von Pistacia Lentiscus: Kleiner, bis 5 Meter hoher, sehr ästiger, immergrüner Baum oder kräftiger Strauch mit braunen, höckerigen Zweigen; jüngste Zweige feinhaarig. Die immergrünen, gestielten Blätter abwechselnd drei- bis fünfpaarig gefiedert. Stiel und Spindel geflügelt, kahl; Blättchen kahl, lederartig, oberseits lebhafter grün, unterseits matter, sitzend, ganzrandig, lanzettlich oder fast lineal oder eiförmig abgerundet oder mit sehr kurzem Stachelspitzchen, selten ausgerandet, an der Basis keilförmig, an den Rändern schwach zurückgerollt; Blüten zweihäusig, in dichten einfachen (männlichen) oder lockeren, zusammengesetzten (weiblichen), ziemlich kurz gestielten, unansehnlichen, grünlichen oder (durch die Staubbeutel) roten ährenförmigen Trauben, deren Stiele feinhaarig und am Grunde von einigen kleinen Schüppchen umgeben sind; Trauben einzeln oder zu zweien aus den Blattachseln, die einzelnen Blüten an der Basis von einem Schüppchen unterstützt.

Männliche Blüten: Kelch fünf- (durch Verkümmerung auch 4- oder 3-) blätterig; Kelchblätter eirund, zugespitzt, schuppenförmig, viel kürzer als die Staubgefässe, an Länge ungleich. Staubgefässe 5, auch weniger, mit sehr kurzen, der ringförmigen Scheibe eingefügten Staubfäden und grossen, länglichen, rötlichen, vierfächerigen, der Länge nach aufspringenden Staubbeuteln. Pollen rundlich, dreipaarig, dreinabelig. Stempel entweder ganz fehlend oder rudimentär als kleines gestieltes Körperchen vorhanden. Kronblätter fehlend. *Weibliche Blüten:* Kelch vierteilig, mit eiförmigen, stumpf zugespitzten Blättchen. Stempel mit rundlichem, eiförmigem, einhäusigem Fruchtknoten, sehr kurzem, kaum deutlichem Griffel, welcher mit drei, fast keulenförmigen, sehr

[1] *Köhlers* Medizinal-Pflanzen, B. I, S. 130—131.

verdickten, übergebogenen, ausgerandeten Narben versehen ist. Eichen grundständig. Steinfrucht bräunlich-rot bis schwärzlich, erbsengross, fast kugelig, trocken, von der Form der Frucht, mit knochenharter Schale. Embryo ohne Eiweiss, mit dicken plankonvexen Samenlappen und nach oben gekehrtem, der Keimblattkante anliegendem Würzelchen.

In demselben Buche ist auch die Anwendung der Droge folgendermassen geschildert:

Jetzt nur noch wenig innerlich, meist äusserlich zu Salben, Pflastern, Räucherwerk, Zahnpulvern, Zahnkitt, Firnissen, im Orient als Kaumittel zur Verbesserung des Atems und zur Stärkung des Zahnfleisches verwendet. Der Mastix soll nach Ansicht der Orientalen die Zähne gesund und weiss erhalten, das Zahnfleisch kräftigen, vor Skorbut schützen, Katarrhe der Luftwege zurückhalten, chronische Katarrhe abschwächen und das Zahnen der Säuglinge befördern. Die Zahnärzte benützen ihn zur Ausfüllung hohler Zähne.

Echter Mastix kommt über Triest, Marseille und London in den europäischen Handel; er wird wenig in der Medizin verwendet, sehr viel aber als Kaumittel, zu Lacken und Firnissen. In der Photographie wird der Mastix als Negativlack und Decklack bei der Aetzung von Autotypien auf Zink im Reproduktionsverfahren benutzt.

Der Querschnitt durch die Rinde[1] von Pistacia Lentiscus zeigt, wie bei anderen nächstverwandten Pflanzen, vom Cambium nach aussen an Mächtigkeit zunehmende schizogene Harzgänge, welche von unbestimmter Länge sind und in einfachen oder doppelten Radialreihen im Siebteil des Phlœmbündels aufsteigen und sogar im Blattstiel vorhanden sind.

Nach *Wiesner*[2] bildet sich das Harz in den Intercellularräumen, die sich in den Lücken der wellenförmig verlaufenden Bastzone befinden.

Das Holz enthält kein Harz, auch in den Blättern der Mastix-Pistacie finden sich keine Oelräume.

[1] Vergl. *Tschirch*, Angewandte Pflanzenanatomie, I, S. 496, Fig. 586 und *Möller*, Baumrinden, S. 22, Tafel 47 und 48.

[2] Die Rohstoffe des Pflanzenreiches.

Zur Harzgewinnung werden von Pistacia Lentiscus männliche Bäume auf Chios gezogen, welche infolge breiterer Blätter eine übrigens wenig abweichende Kulturform besitzen. *Orphanides*[1] hat gezeigt, dass auch andere benachbarte Inseln ebensogut Mastix liefern könnten, während die Mastix-Pistacien des griechischen Festlandes nur wenig Harz geben, welches oft zu hart oder zu weich ist.

Mastix wird nur im südlichen und südwestlichen Teile der Insel Chios, in dem von jeher berühmten Mastixbezirke gesammelt, welcher in das Kap Mastiko ausläuft.[2]

Schon 1415 erwähnt der Florentiner *Buondelmonti*,[3] dass der Mastix-Bezirk im Süden und Westen der Insel liege. Noch jetzt heissen die 21 Dörfer, welche dieses Geschäft betreiben, Masticho-chória; die bedeutendsten sind Kalamuthi, Nenita und das hoch gelegene St. Giorgios.[4] Chios liefert jährlich bis 60,000 kg Mastix. Auf Chios, Sakkis-Ada (Mastix-Insel) der Türken, beginnt die Mastixernte Mitte Juni, indem man die Stämme von der Wurzel bis an die Aeste ritzt. Aus den senkrechten, in grosser Zahl nahe bei einander gezogenen Einschnitten fliesst der klare, aromatische Saft in wenigen Stunden vollständig aus und erstarrt bald zu fast kugeligen Körnern, welche nach 15 bis 20 Tagen in kleinen, mit Papier oder Baumwollzeug ausgelegten Körbchen gesammelt werden können. An den Zweigen schwitzen auch von selbst Tränen von vorzüglicher Reinheit aus. Das herabträufelnde Harz wird von Steinplatten, die man unter die Bäume legt, aufgehoben; was dazwischen auf die Erde fällt, gibt die geringste Sorte. Die Einsammlung nimmt zwei Monate in Anspruch; ein Baum liefert bis 10 Pfund Mastix.[5]

Die schönste Mastixsorte hat nur durchsichtige Körner, die 1 cm Durchmesser haben. Der vollkommen frische Mastix ver-

---

[1] *Heldreich*, Nutzpflanzen Griechenlands, Athen 1862, S. 61.

[2] Archives des missions scientifiques et littéraires, 1856, B. V, S. 481—642. — *Fustel de Coulanges*, Mémoires sur l'île de Chios.

[3] *Buondelmonti*, Liber insularum Archipelagi, 1824, 111.

[4] *Pauli*, Die Insel Chios, Mitteilungen der geographischen Gesellschaft, Hamburg 1880—1881, (1883) S. 101, 106, 108.

[5] *Olivier*, Voyage dans l'empire Othoman, 1801, B. II, S. 132—136.

dankt dem Chlorophyll der Rinde einen schwachen Stich ins Grünliche, der sich bald verliert und nach längerer Zeit einem trüben gelblichen Tone Platz macht. Geringe Ware ist von vorneherein mehr gelblich und mit Staub und Pflanzentrümmern verunreinigt.

Chios war von jeher wegen des Mastixharzes berühmt, wie aus den Schriften des *Theophrast* und *Plinius* zu erkennen ist. Heutzutage ist der pharmazeutische Bedarf gering; im Mittelalter dagegen war er so beträchtlich, dass z. B. *Valerius Cordus*[1] eine Menge Rezepte angibt, welche Mastiche erforderten. Die mittelalterliche Pharmacie stellte auch durch trockene Destillation des Harzes ein Ol. Masticis dar, welches z. B. 1518 in der Ratsapotheke zu Braunschweig gehalten wurde. *Reichardt*[2] fand, dass das Destillat aus sauerstoffhaltigen, neutralen Oelen besteht, deren Siedepunkt zwischen 75°—350° liegt.

Nicht nur *Flückiger* und *Tschirch*, sondern auch andere Forscher haben den Mastix nach manchen Richtungen hin untersucht und geschildert. *Wiesner*[3] bespricht die Gewinnung des Mastix und sagt: «Die Rinde der Bäume von Pistacia Lentiscus wird, um Mastix im grossen zu gewinnen, von Grund an bis zu den Aesten durch zahlreiche, neben einander stehende Längsschnitte, oder auch manchmal mit Rücksicht auf die Orientierung der schizogenen Harzgänge, was noch rationeller scheint, durch kreuzweise angebrachte Schnitte mittelst Messern eingeschnitten, aus welchen Schnitten alsdann der Harzsaft ausströmt.»

Bei *Müller* und *N. J. C. Müller* findet sich die Angabe:[4] «Die Rinde der Mastixbäume ist namentlich im Siebteil sehr reichlich von schizogenen Sekreträumen von 0,2—0,3 mm Durchmesser durchzogen. Zum Teil erhärtet das Harz an der Wunde, zum Teil fällt es auf den Boden und erstarrt zu Körnern. Man hat früher den Boden, auf welchem der Baum stand, mit Wasser benetzt und später festgestampft, um auf diesem möglichst viel reines Harz

---

[1] *Valerius Cordus*, Dispensatorium.

[2] *Reichardt*, Archiv der Pharmacie, 1888, S. 162.

[3] *Wiesner*, Die Rohstoffe des Pflanzenreiches.

[4] *Müller, L. C.*, S. 315 und *N. J. C. Müller*, Pringsheims Jahrbücher, T. 47 u. 48.

sammeln zu können. Gegenwärtig legt man, um noch reinere Ware zu bekommen, Steinplatten auf den Boden unter den Baum. Nach 2—3 Wochen wird das Harz dann gesammelt und in einen mit Papier oder Baumwollzeug ausgelegten Korb gebracht. Das auf den Steinplatten sich befindende Harz gibt die zweite Art, und die dritte besteht aus den Körnern, die zwischen den Steinen liegen. Mitte Juni fängt man an einzusammeln und diese Arbeit dauert 2—3 Monate.»

Wilhelm Marmé[1] sagt: «Der klare Saft fliesst rasch aus und erstarrt zu rundlichen oder länglichen Körnern, die in der Regel erst nach 14 Tagen oder 3 Wochen gesammelt werden. Gute Handelsware besteht aus blassgelben oder leicht grünlich-gelben kugeligen oder ovalen, birnförmigen oder zylindrischen Körnern, deren Länge selten 1—2 cm übersteigt. Sie sind wasserhell und durchsichtig, an der Oberfläche glasglänzend ohne oder mit Sprunglinien, nach längerer Aufbewahrung weissbestäubt, hart und spröd. Die Bruchfläche ist muschelig und glänzend. Unangenehmer Geruch entwickelt sich erst beim Erwärmen. Der Geschmack des Mastix ist eigenartig, gewürzhaft[2] und leicht bitter. Zwischen den Zähnen gekaut erweicht er zu einer weissen, knetbaren, etwas klebrigen Masse.»

Nach *Kühn*[3] zeigen die Körner des Mastix unter der Lupe eine von Sprüngen durchzogene Oberfläche, welche Sprünge facettenartig vereinigt sind und welche im Alter leicht abwittern, so dass die Harzkörner eine mehlige Bestäubung zeigen. Nach *Wiesner*[4] sind diese Facetten als Abdrücke der Cuticula zu betrachten.

---

[1] Lehrbuch der Pharmacognosie, Leipzig 1886.

[2] *Pfaff* nennt es in seinem System der Materia medica, III, 1814, ein aromatisches Harz.

[3] Zusammenstellung und kritisch geordnete Darstellung der bis jetzt vorhandenen Arbeiten über die chemische Charakteristik folgender Harze: Kopal, Sandarac, Mastix, Elemi, Guajak, Drachenblut, Gummilack, Damar, von Apotheker *Kühn* (Hanau), von Hofrat Professor *Dr. Hilger* gestiftete Preisaufgabe. Apotheker-Zeitung 1898, XXX, IX.

[4] *Wiesner*, Rohstoffe des Pflanzenreiches, 1900, S. 242.

In der Härte steht Mastix zwischen Dammar und Sandarac; von Sandarac unterscheidet er sich leicht durch die Löslichkeit. Mastix ist leicht löslich in Terpentinöl, sowie auch in 60%iger Chloralhydratlösung, Sandarac ist schwer löslich. In Benzol ist Mastix löslicher als Sandarac und beim Kauen lässt sich Mastix kneten, im Gegensatz zu Sandarac, welcher bricht.

Natürlich hat man versucht, auch Mastixsurrogate in den Handel zu bringen.

Ein Mastixersatz ist das von *Dieterich*[1] erwähnte, Gommartgummi genannte Harz von Bursera gummifera, welches vielleicht zu den Elemi-Sorten zu rechnen ist. Der Name Gommart stammt daher, dass Bursera gummifera in Jamaïka «Gommier» genannt wird. Sie gehört zu den sogenannten Incense Trees = Weihrauchbäumen. Der amerikanische Mastix stammt von Schinus molle, einer mexikanischen Anacardiacee.[2]

Wilhelm Marmé[3] erwähnt als Verwechslung den Chiosterpentin; er schreibt: «Pistacia Terebinthus liefert den Chiosterpentin, welcher bisweilen aus gewöhnlichem Terpentin und Mastix künstlich nachgeahmt wird. Echter Chiosterpentin schmeckt terpentinartig, ist aber frei von Bitterkeit und Schärfe; sein Geruch erinnert an Terpentin. Von Mastix unterscheidet er sich dadurch, dass er in Alkohol bis auf geringe Beimengungen vollkommen löslich ist.»

Nach *Landerer*[4] wird das Harz von Atractylis gummifera «Pseudomastix» genannt. Es dient als Kaumittel, zur Stärkung des Zahnfleisches, und soll in reichlicher Menge gewonnen werden können.

Als Verfälschungen des Mastix wurden von *Hager*[5] und *Dieterich*[6] angeführt: Sandarac, Dammar, Kolophonium, Resina Pini, Seesalz. Zur Ermittelung von Verfälschungen empfiehlt *Kremel*[7]

[1] *Dieterich*, Analyse der Harze, Balsame und Gummiharze, Berlin 1900.

[2] *Hartwich*, Die neuen Arzeneidrogen.

[3] *Marmé*, Lehrbuch der Pharmakognosie, 1886, 532.

[4] *Landerer*, Archiv der Pharmacie, 1861, S. 107—145.

[5] Handbuch der pharmaceutischen Praxis, B. II, S. 43. — Ergänzungsband S. 711 und Commentar der Pharmacopœ II, S. 370.

[6] *Dieterich*, Analyse der Harze.

[7] *Kremel*, Realencyclopädie, B. V, S. 144.

die Schwimmethode, welche sich auf die durch Verfälschungen verursachte Veränderung des spezifischen Gewichtes gründet. Das spez. Gewicht von unverfälschtem Mastix beträgt nach *Pfaff*[1] 1,040, *Brisson* 1,074, *Wiggers* 1,074, *Wierk* 1,04, *Hager* 1,05 bis 1,08, *Flückiger* 1,072, *Hilger* und *Husemann* 1,07. Die Differenzen sind möglicherweise durch das Alter der Pflanzen, die Zeit des Einsammelns und die Dauer der Aufbewahrung der Droge bedingt.

Der Schmelzpunkt von unverfälschtem Mastix wird von *Johnston*[2] als bei 100°, von *Schrötter*[3] zwischen 105°—120°, von *Flückiger*[4] bei 108° liegend, angegeben.

Auch an Bemühungen, Mastix mittelst Reaktionen zu identifizieren, fehlt es nicht.

Schwanert[5] und *Bonastre*[6] berichten, dass Mastix mit Salpetersäure eine Camphresinsäure bilde, deren Formel sie mit $C_{10}H_{14}O_7$ bezeichnen.

Hatchett[7] erwähnt, dass, wenn man H_2SO_4 auf Mastix einwirken lässt, Styphninsäure (?) gebildet wird. Das gleiche ist aber auch bei Kopal, Elemi u. a. der Fall.

Hirschsohn[8] teilt mit, dass alkoholische Bleiacetatlösung in einer Lösung von Mastix in Alkohol einen Niederschlag erzeuge. Bei Alexandrinischem Mastix wird der Niederschlag durch Kochen wieder löslich, bei Bombay-Mastix dagegen nicht. Eisenchlorid erzeugt in Mastixlösungen eine bräunliche Färbung, Ammoniak scheidet einen Teil des Harzes aus. Natriumkarbonat ist ohne Einwirkung auf Mastix. Schwefelsäure löst den Mastix mit gelber Farbe auf, setzt man Alkohol hinzu, so bildet sich eine Trübung.

---

[1] *Pfaff*, System der Materia Medica, III, 1814.

[2] *Johnston*, Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1839, S. 132.

[3] *Schrötter*, Poggendorff, Annalen, B. LIX, S. 68.

[4] *Flückiger*, Pharmacognosie, Ed. III, S. 116.

[5] *Schwanert*, Liebigs Annalen, 1863, S. 128.

[6] *Bonastre*, Journal de pharmacie, 1826, 212, S. 65.

[7] *Tschirch*, Harze und Harzbehälter, 1900, S. 329. — *Tillochs* philosoph.: Magazin 1805, Nr. 90, T. 23, S. 123.

[8] *Hirschsohn*, Archiv der Pharmacie, 1877, S. 481.

Flückiger[1] fand ebenfalls, dass Bleizucker einen Niederschlag mit alkoholischer Mastixlösung gibt. Er stellte ferner fest, dass, wenn man Mastix mit viel Wasser auskocht und die Flüssigkeit konzentriert, dieselbe sehr bitter schmeckt, sauer reagiert und durch Gerbsäurelösung stark getrübt wird.

Hoffmann,[2] *Trommsdorff*,[3] *Jonas*[4] fanden, dass Mastix, sowie auch andere Harze, wie Myrrha, Olibanum etc., in Alkohol gelöst, stark fluoreszieren.

Schon *Bouillon La Grange*[5] fand, dass die Lösung von Mastix sauer reagiert und Lackmuspapier rot färbt, aber er dachte nicht an eine Harzsäure. Die Menge der sauren Bestandteile im Mastix wurde später auf titrimetrischem Wege als «Säurezahl» bestimmt und die Bestimmung der Säurezahl sowie diejenige von Verseifungs- und Esterzahl zur Beurteilung der Droge empfohlen. So fand *Williams*[6] bei einer Analyse des Mastix:

Säurezahl 50,04—56,00.
Verseifungszahl 73,04—79,10.
Esterzahl 23—23,10.
Asche 0,21—0,14%.
Wasser 0,97—1,46%.

Schmidt und *Erban*[7] fanden:

Säurezahl 64,0.
Esterzahl 29,10
Verseifungszahl 93,0.

Kremel[8] löst, um die Säurezahl zu bestimmen, 1 Gramm des Harzes in Alkohol auf, setzt der Lösung einige Tropfen Phenol-

[1] *Flückiger*, Pharmacognosie, S. 116, 117.
[2] Taschenbuch für Scheidekünstler, 158.
[3] *Trommsdorff*, Journal, 3, 1, S. 121.
[4] Archiv der Pharmacie, 1826, B. 17, S. 252.
[5] *Bouillon La Grange*, Annales de Chimie, B. LI, S. 76.
[6] *Williams* Pharmaceutische Centralhalle, 1889, S. 150.
[7] *Schmidt* und *Erban*, Realencyclopädie der ges. Pharm., B. V, S. 141.
[8] *Kremel*, Notizen zur Prüfung der Arzneimittel, 1889 und Jahresbericht der Pharmacie, 1864.

phthaleïn zu und titriert mit n/2 alkoholischer KOH; er fand die Säurezahl zu 61,8—70,9.

Dieterich[1] schlägt vor, die Säurezahl auf folgende Weise zu bestimmen:

1 g Mastix übergiesst man mit 50 cm^3 Benzin (spez. Gew. 0,700) und 20 cm^3 alkoholischer n/2 KOH und stellt die Mischung in wohlverschlossener Glasstöpselflasche 24 Stunden lang beiseite; darauf titriert man ohne Zusatz von Wasser mit n/2 H_2SO_4 und einigen Tropfen Phenolphthaleïn als Indikator zurück.

Dieterich erhielt folgende Säurezahlen:

	I.	II.	III.	IV.
für Mastix electa	44,8	46,2	44,8	47,6
» » » pulvis	107,8	109,2	110,6	113,4
Mastix naturale	51,8	53,2	53,2	53,2
» »	65,28	65,99		
Mastix Bombay	109,2	109,2	103,89	103,89
» »	137,6	139,89.		

Ein türkischer Mastix gab nach derselben Methode die Säurezahlen 90,56 und 90,26.

Aus obigen Zahlen ist zu ersehen, dass Bombay-Mastix sich vom gewöhnlichen, levantinischen Mastix durch die höhere Säurezahl unterscheidet und dass die Sorte «pulvis», welche *Dieterich* untersuchte, verfälscht zu sein scheint.

Ueber das Verhalten des Mastix gegen Lösungsmittel finden sich in der Literatur verschiedene, zum Teil nicht übereinstimmende Angaben.

Bonastre[2] stellte fest, dass Mastix in Alkohol von 30° nicht vollständig löslich ist, er nannte den unlöslichen Teil «*sous-résines*».

Dieterich fand, dass Mastix in Alkohol *fast* vollständig löslich ist, ebenso auch in Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, ätherischen Oelen etc., dass er aber zum grössten Teil *unlöslich* in Petroläther ist.

---

[1] *Dieterich*, Analyse der Harze, Balsame und Gummiharze. Jahresbericht der Pharmacie, 1899, S. 56 und Pharmaceutische Centralhalle, 1899, XXXX, S. 455.

[2] *Bonastre*, Journal de Pharmacie, 1826, S. 212.

Nach den Angaben von *Hirschsohn*[1] löst Petroläther vom

Siedepunkt 40° C.	Siedepunkt 60° C.	Siedepunkt 80° C.	
50,96 %	71,56 %	75,86 %	Mastix
51,89 »	—	—	»
38,49 »	—	—	»
12,5 »	—	12,45 »	» Bombay

Hirschsohn stellte ferner fest, dass die Löslichkeit verschiedener Sorten von Mastix ungleich ist. Von 7 untersuchten Sorten lösten sich 2 in Alkohol vollständig und klar auf, 5 Sorten lösten sich nur trübe und unvollkommen.

Auch *Schmidt* und *Erban* fanden, dass die Löslichkeit des Mastix von der Qualität der Ware abhängt. Sie bezeichnen den Mastix als vollständig löslich in Aether, Amylalkohol, Benzol; teilweise löslich in Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Eisessig; unlöslich in Petroläther.

Nach den Untersuchungen von *Sacc* ist Mastix in Alkohol und in Aether leicht löslich, ebenso in Petroläther, Terpentinöl, Leinöl; dagegen schwer löslich in Schwefelkohlenstoff und unlöslich in Natronlauge. Ammoniak bewirkt Aufquellen und wirkt nach und nach lösend.

Nach *Flückiger* werden vom zwanzigfachen Gewicht Schwefelkohlenstoff, besonders in der Wärme, $^3/_4$ des Mastix aufgenommen; reichliche Mengen auch von Nelkenöl, Amylalkohol, Terpentinöl, weniger von den Kohlenwasserstoffen des Petroleums und noch weniger von Eisessig. In warmem Aceton löst sich das Harz vollständig, fällt aber beim Erkalten zum guten Teile wieder heraus; die Lösung im doppelten Gewichte warmen Acetons besitzt schwaches Drehungsvermögen nach rechts.

G. Bornemann[2] untersuchte das Lösungsvermögen verschiedener Oele und fand, dass sich

46 Teile Mastix in 100 Teilen Cajeputöl,
35,04 » » » » » leichtem Kampferöl,

[1] *Hirschsohn*, Archiv der Pharmacie, 1878, S. 514, und 1877, S. 481.

[1] *Bornemann*, Jahresbericht der Pharmacie, 1893, S. 436 (Abhandlung über ätherische Oele und ihre Verwendung in der Malerei).

37,93 Teile Mastix in 100 Teilen schwerem Kampferöl,
21,39 » » » » » Rosmarinöl,
33,47 » » » » » Spicklavendelöl,
12,79 » » » » » Terpentinöl

lösen.

Ueber das ätherische Oel des Mastix liegen nicht viel Angaben vor. *Schimmel & Cie.*[1] fanden, dass Mastix bei der Destillation 1—2% ätherisches Oel liefert. Das Oel ist farblos und riecht kräftig balsamisch nach dem Ausgangsmaterial. Das spezifische Gewicht beträgt 0,858—0,868, das Drehungsvermögen α_D + 22° bis + 28°. Es beginnt bei 155°[2] zu sieden und geht bei Destillation bei 160° über. Mit verdünnten Säuren bildet es Terpinhydrat. Demnach scheint der Hauptbestandteil des Mastixöles d-Pinen zu sein.[3]

Das Vorhandenseins eines Terpens wurde von *Wallach*[4] bestätigt. Nach *Schimmel & Cie.*[5] wird in der Türkei ein Gemisch von Mastixöl und Anisöl zur Bereitung des Mastix-Branntweines benutzt.

Ueber die Zugehörigkeit des Mastix zu einer bestimmten Gruppe von Harzen äussert sich *Hlasiwetz*[6] in einer von ihm im Jahre 1867 aufgestellten Harzbildungstheorie. Er rechnet Mastix zu den «Terpenharzen», die nach ihm aus Terpenen durch langsame Oxydation entstehen, und zwar würde Mastix zu derjenigen Gruppe von Terpenharzen gehören, welche nach der Gleichung

$$2\ C_{10}H_{16} + 3O = C_{20}H_{30}O_2 + H_2O$$

gebildet werden.

---

[1] Bericht von *Schimmel & Cie.*, April 1893, 64.

[2] *Flückiger*, Archiv der Pharmacie 219 (1881) 170.

[3] *Gildemeister & Hofmann*, Die ätherischen Oele, Berlin 1899, pag. 651.

[4] *Wallach*. Archiv der Pharmacie, 230, S. 206.

[5] Bericht von *Schimmel & Cie.*, Leipzig, April 1893, pag. 64. — Pharmaceutische Centralhalle, 1893, S. 242.

[6] *Hlasiwetz* Liebigs Annalen, 1867, S. 312. — Chem. Centralblatt, 1856, S. 756 und *Tschirch*, Die Harze und die Harzbehälter, Leipzig 1900, pag. 93.

Matthews[1] belegte den in Alkohol unlöslichen Teil des Mastix mit dem Namen *Masticin* und prüfte das Verhalten der alkoholischen Mastixlösung gegen Chlorgas. Er fand, dass bei der Einwirkung von Chlor sich aus der alkoholischen Lösung eine weisse, zähe, elastische, in Fäden ausziehbare Masse ausscheidet, welche grosse Aehnlichkeit mit dem Masticin besitzt und nach einiger Zeit hart und spröde wird.

Im Jahre 1839 beschäftigte sich *Johnston*[2] mit der Untersuchung des Mastix. Er fasst die Resultate seiner ausführlichen Arbeit wie folgt zusammen:

1. Mastix besteht aus:
   a) einem in Alkohol löslichen Teil, welcher Säure-Charakter besitzt und der Formel $C_{40}H_{62}O_4$ entspricht;
   b) einem in Alkohol unlöslichen Teil ohne Säure-Charakter, von der Zusammensetzung $C_{40}H_{62}O_2$.
2. Setzt man den in Alkohol löslichen Anteil des Mastix längere Zeit einer Temperatur von ca. 150° C. aus, so scheint er, neben andern Veränderungen, Sauerstoff aufzunehmen und teilweise in zwei Harze überzugehen, von denen das sauerstoffärmere $C_{40}H_{64}O_6$ sehr leicht, das sauerstoffreichere $C_{40}H_{60}O_{10}$ aber nur spärlich in Alkohol löslich ist.
3. Der in Alkohol lösliche Teil des Mastix ist befähigt, mit Bleioxyd eine Reihe von Salzen zu bilden und zwar:
   a) 2 Molek. Harz mit 1 Molek. Bleioxyd
   b) 3 » » » 2 » »
   c) 1 » » » 1 » »
   d) 1 » » » 2 » »

   Bei dem Versuch, durch Kochen mit Ammoniak und Silbernitrat ein Silbersalz darzustellen, wird der in Alkohol lös-

---

[1] *Matthews*, in Gmelins Handbuch der theoret. Chemie, B. II, S. 1250—1264.

[2] On the Constitution of the Resins by *James F. W. Johnston*, Esq. M. A. F. R. S. Professor of Chemistry and Mineralogy in the University of Durham, Received March 21, Read April 11, 1839. — Philosophical Transactions of the Royal Society London, 1839, 119. — Gmelins Handbuch der Chemie, IV. Anh., B. IV, S. 1826.

liche Anteil des Mastix verändert und das entstandene Harz, von der Formel $C_{40}H_{64}O_6$, bildet ein Silbersalz.

4. Der in Alkohol unlösliche Anteil des Mastix ist weich, zäh und elastisch und besitzt Seidenglanz. In Kalilauge ist er nicht löslich.

Johnston macht zugleich auf die Schwierigkeiten der Harzuntersuchungen aufmerksam, indem er bemerkt, dass man, auch bei Anwendung der grössten Sorgfalt, Reihen von Analysen erhält, aus welchen die wahre Zusammensetzung von Harzen nicht ohne weiteres gefolgert werden kann.

Reichardt[1] untersuchte den Mastix namentlich mit Berücksichtigung der Veränderungen, welche das Harz durch das Alter erleidet. «Veranlassung zu der Untersuchung gab das Verhalten des Mastix gegenüber den optischen Gläsern, also namentlich Bleiglas, wo dieses Harz häufig als Kitt der Flächen benützt wird. Vollständig in Benzin lösliches Harz zeigt sich gegen solches Glas indifferent, dagegen werden langsam die Oberflächen angegriffen, wenn man alten Mastix verwendet, und ferner zeigt es sich ebenso fortschreitend, dass das früher in Benzin lösliche Harz diese Löslichkeit allmählich verliert.»

Für die Handelsware ermittelte *Reichardt* die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$; er fügt dem Ergebnis seiner Analysen bei, dass «Schwankungen in dem Wasserstoff auf und ab beobachtet wurden».

Reichardt fand ferner, dass Benzin von altem, bestäubtem Mastix nur 66% löst, von frischer Ware dagegen 90%. Der in Benzin unlösliche Teil ist in starkem Alkohol leicht löslich.

Die Analyse des in Benzin löslichen Teil des Mastix ergab für:

altes Harz	neues Harz
C 78,30 — 78,19 %	C 78,00 — 78,00 %
H 10,72 — 10,78 %	H 10,25 — 10,30 %
O 10,98 — 11,03 %	O 11,75 — 11,70 %

Die Analyse des in Benzin unlöslichen, in Alkohol löslichen, sauer reagierenden Teils des Mastix gab folgende Zahlen:

[1] Archiv der Pharmacie, 1888, S. 154.

altes Harz	neues Harz
C 61,82 %	C 65,82 — 65,65 %
H 7,76 %	H 8,29 — 8,39 %

Reichardt leitet aus den Resultaten seiner Analysen Formeln ab, die zum Teil Gemischen entsprechen, und nimmt an, dass die Veränderungen, welche der Mastix beim Lagern erleidet, fortschreitenden Oxydationsvorgängen zuzuschreiben sind.

Auch die Produkte der trockenen Destillation wurden von *Reichardt* untersucht; er fand, dass die Destillationsprodukte mit dem steigenden Siedepunkt reicher an Kohlenstoff und ärmer an Sauerstoff werden und dass der Brechungsexponent mit dem Kohlenstoffgehalt steigt, die Dispersion dagegen fällt.

Die Untersuchungen, welche über das Mastixharz vorliegen, beschränken sich grösstenteils darauf, entweder das Harz als solches zu analysieren, oder einzelne, zweifellos noch unreine Bestandteile durch verschiedene Lösungsmittel zu isolieren und der Analyse zu unterwerfen.

Da aber nach dem jetzigen Stande der Harzchemie eine Zerlegung der Harze in verschiedene, chemisch wohl charakterisierte Bestandteile nur durch Anwendung verschiedener Lösungsmittel kaum möglich ist, so lag ausreichende Veranlassung vor, eine neue Untersuchung des Mastix vorzunehmen.

Eigene Untersuchungen.

Der Mastix, den wir der Untersuchung zugrunde legten, wurde von der Drogenfirma *Haaf & Cie.* in *Bern* als beste Qualität bezogen.

Die Droge bestand aus blasszitronengelben Körnern von Erbsen- bis Pfefferkorngrösse. Die Körner zeigten glasglänzenden Bruch, waren leicht zerreiblich und wurden beim Kauen weich. Auf Platinblech erhitzt verbrannte das Harz mit russender Flamme und Hinterlassung eines geringen Rückstandes.

In konzentrierter Schwefelsäure löste sich das Harz mit gelbbrauner Farbe auf, in alkoholischer Salzsäure löste es sich nur allmählich mit bräunlicher Farbe. Das Harz gab beim Schütteln mit Alkalien etwas ab; durch Ansäuern der filtrierten alkalischen Lösung entstand ein weisser Niederschlag.

Durch Sublimation konnten aus dem Harze keine Kristalle gewonnen werden. Der bei der Sublimation sich entwickelnde Geruch erinnerte an denjenigen des Terpentinöles.

Da die Angaben über die Löslichkeit des Mastix nicht übereinstimmen, prüften wir vorerst das Verhalten gegen verschiedene Lösungsmittel. Die Löslichkeitsverhältnisse sind mit den Angaben früherer Autoren in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Löslichkeits-Tabelle des Mastix.

Nach Untersuchungen	Wasser	Petroläther	Essigäther	Chloroform	Aether	Aceton	Xylol	Benzol	Methylalkohol	Aethylalkohol	Toluol	Chloralhydrat 80 %	Schwefelkohlenstoff	Aetherische Oele	Amylalkohol	Terpentinöl
von mir	unlöslich	fast ganz l.	v. l.	v. l.	v. l.	fast ganz l.	v. l.	v. l.	zu $^2/_3$ löslich	$^2/_3$ löslich	v. l.	v. l.	z. T. l.		f. v. l.	tw. l.
von Dieterich		unlöslich		fast v. l.	v. l.	fast l.		f. v. l.	teilweise l.	teilw. löslich		f. v. l.	wenig löslich	f. v. l.	l.	tw. l.
von Schmidt und Erban		unlöslich u. l. je nach Qualität			v. l.	teilweise l.		v. l.	teilw. löslich	teilw. löslich					v. l.	
von Sacc		v. l.			v. l.	löslich		lösl.	löslich				schwer löslich			v. l.
von Flückiger						v. l. in Wärme			z. g. T. löslich	z. g. T. löslich			schwer löslich		v. l.	v. l.
von C. Bornemann														v. l.		v. l.
von Hirschsohn				v. l.	v. l.					zum T. löslich						
von Reichardt								v. l.								

f. = fast, v. = vollständig, l. = löslich, z. T. = zum Teil, tw. = teilweise, g. = gross.

In der alkoholischen Harzlösung bewirkte alkoholische Bleiacetatlösung zuerst eine Trübung und nach und nach einen weissen Niederschlag. Ammoniak erzeugte einen Niederschlag und Eisenchlorid eine bräunliche Färbung.

Die ätherische Lösung des Mastix ist gelb, rötet schwach blaues Lackmuspapier und besitzt den charakteristischen Geruch der Droge.

Die saure Reaktion der ätherischen Harzlösung gab uns Veranlassung Säurezahl und Verseifungszahl zu bestimmen. (Nach der von *K. Dieterich* angegebenen Methode.[1])

Als Säurezahl bezeichnet man die Anzahl der Milligramme KOH, welche 1 Gramm Harz bei der direkten oder indirekten Titration zu binden vermag.

Die Verseifungszahl bedeutet die Anzahl der Milligramme KOH, welche 1 Gramm Harz bei der Verseifung, auf kaltem oder heissem Wege, bindet.

Die Differenz zwischen Säure- und Verseifungszahl nennt man Aether = Ester = resp. Anhydridzahl.

Zu der Titration verwendeten wir alkoholische n/10 Kalilauge und n/10 Salzsäure; als Indikator Phenolphthaleïn.

Säurezahl.

a) Direkte Titration (Phenolphthaleïn als Indikator):

1. Best. 1 gr. Rohharz brauchte 10,56 cm³ n/10 alk. KOH = 59,13
2. Best. 1 gr. » » 10,6 cm³ n/10 alk. KOH = 59,36

b) Indirekte Titration (Phenolphthaleïn als Indikator):

1. Best. 1 gr. Rohharz brauchte 10,5 cm³ n/10 alk. KOH = 58,8
2. Best. 1 gr. » » 10,55 cm³ n/10 alk. KOH = 59,08

Verseifungszahl.

(Phenolphthaleïn als Indikator):

a. Warme Verseifung.

1. Best. 1 gr. Rohharz brauchte 14,55 cm³ n/10 alk. KOH = 81,48
2. Best. 1 gr. » » 14,6 cm³ n/10 alk. KOH = 81,76

[1] *Dieterich*, Analyse der Harze, pag. 164.

b. Kalte Verseifung (Phenolphthaleïn als Indikator):

1. Best. 1 gr. Rohharz brauchte nach 24 St. 14,8 cm^3 n/10 alk. KOH = 82,88
2. Best. 1 gr. Rohharz brauchte nach 48 St. 14,85 cm^3 n/10 alk. KOH = 83,16

Aetherzahl.

Verseifungszahl	= 82,32
Säurezahl	= 59,09
Aetherzahl	= 23,23.

Harzsäuren.

Zur Isolierung der Harzsäuren erschöpften wir pulverisierten Mastix durch Ausschütteln mit wässeriger 1%iger Kalihydratlösung. Durch Ansäuern der klaren, alkalischen Lösung entstand ein starker Niederschlag, der sorgfältig ausgewaschen und getrocknet wurde. Kristallisationsversuche blieben aber, auch bei Anwendung der verschiedensten Lösungsmittel, ohne Erfolg.

Da, nach den Untersuchungen von *Tschirch* und seinen Schülern, sehr oft eine Trennung der Harzsäuren durch sukzessives Ausschütteln mit schwachem Ammonium- und Natriumkarbonat und Kalihydratlösungen bewerkstelligt werden kann, wurde der erwähnte Niederschlag in dieser Weise behandelt. Zugleich aber wurde die sukzessive Ausschüttelung auch mit der Droge selbst vorgenommen.

1. Mit Ammoniumkarbonat ausgeschüttelte Harzsäuren.

Eine filtrierte ätherische Mastixlösung wurde, unter Vermeidung direkter Belichtung, mit 1%iger Ammoniumkarbonatlösung so lange fraktioniert ausgeschüttelt, bis Ammoniumkarbonatlösung nichts mehr aufnahm.

Die von Aether durch Erwärmen befreiten Ausschüttelungen wurden nach dem völligen Erkalten in mit Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen. Sofort schied sich die Harzsäure aus, bei den ersten Ausschüttelungen als gelber, bei den weitern Ausschüttelungen als weisser Niederschlag.

Die Ausscheidung war bei der ersten Ausschüttelung stärker als bei den darauf folgenden. Von der zwanzigsten Ausschüttelung an blieb das angesäuerte Wasser klar, das Harz war also durch Ammoniumkarbonatlösung erschöpft.

Die Niederschläge wurden jedesmal mit destilliertem Wasser gut ausgewaschen und zwar so lange bis das Waschwasser blaues Lackmuspapier nicht mehr rötete und mit $AgNO_3$-Lösung nicht mehr reagierte.

Aus einem Kilo Mastix bekamen wir 39 Gramm rohe Säure. Zur Reinigung der rohen Säure wurde dieselbe in Aether gelöst und abermals mit 1%iger Ammoniumkarbonatlösung ausgeschüttelt.

In getrocknetem Zustande stellte die Säure ein lockeres, weissgelbes, geruchloses Pulver dar.

Um zu versuchen die Säure zur Kristallisation zu bringen, wurde sie in Methylalkohol, Aethylalkohol, Gemischen von Methyl- und Aethylalkohol, Aether und Alkohol, Benzol und Alkohol gelöst. Das Resultat war aber negativ. Wir versuchten ferner, jedoch ohne Erfolg, durch Auflösen der Säure in alkoholischer Kalilauge zu einem kristallinischen Kalisalze zu gelangen. Auch durch Eintragen von Kalihydratstücken in diese Lösung konnte die Abscheidung eines kristallinischen Kalisalzes nicht bewirkt werden.

Nicht besser erging es uns beim Versuch zur Herstellung von Kupfersalz.

Auch die Methode, welche *Keto* zur Trennung von Harzsäuregemischen anwendete und welche darin besteht, dass eine ätherische Harzlösung mit alkoholischer Barythydratlösung versetzt wird, versagte. Bei der Durchführung dieses Versuches fiel ein weisser Niederschlag aus; das Filtrat wurde in salzsäurehaltiges Wasser gegossen. Es entstand dabei keine Fällung, eine Zerlegung der Rohsäure war demnach nicht erreicht worden.

Der Niederschlag, welcher aus an Baryum gebundener Harzsäure bestand, wurde, zur Entfernung des Baryts, in schwefelsäurehaltigen Alkohol eingerührt. Im Filtrate, das die Harzsäure gelöst enthielt, wurde die überschüssige Schwefelsäure durch Baryumkarbonat neutralisiert. Durch Eingiessen der filtrierten Flüssigkeit in salzsäurehaltiges Wasser entstand ein weisser Nie-

derschlag, mit welchem, nach dem Waschen und Trocknen, Kristallisationsversuche angestellt wurden, jedoch ohne Erfolg.

Der Versuch wurde nun in der Weise abgeändert, dass die alkoholische Lösung der Rohsäure mit wässeriger Barythydratlösung versetzt wurde. Der entstandene Niederschlag wurde in der oben erwähnten Weise behandelt, doch führten auch hier Kristallisationsversuche zu keinem Resultat.

a) Durch Bleiacetat nicht fällbare Säure:

(β-Masticinsäure).

Wir versuchten nun die Rohsäure in folgender Weise zu zerlegen:

Die alkoholische Lösung der rohen Säure wurde mit alkoholischer, konzentrierter Lösung von Bleiacetat so lange versetzt, als noch ein Niederschlag entstand. Der Niederschlag wurde mit Alkohol ausgewaschen. Das Filtrat, welches den mittelst Bleiacetat nicht ausfällbaren Anteil des Harzsäuregemisches enthielt, wurde in mit Salpetersäure angesäuertes Wasser gegossen, um überschüssiges Bleiacetat zu zerlegen und gelöste Harzsäure auszufällen. Sie fiel als gelblich-weisser Niederschlag aus, der gut ausgewaschen und getrocknet wurde. Alle unsere Versuche, die Säure in Kristallform zu erhalten, scheiterten.

Die Säure schmilzt bei 89½°—90½°; sie ist vollständig und leicht löslich in Benzol, Toluol, 80%iger Chloralhydratlösung, Terpentinöl; schwerer löslich in Aethylalkohol und Methylalkohol und unlöslich in Wasser.

Optisch erwies sich der Körper als inaktiv.

Säurezahl.

a) Direkte Titration (Phenolphthaleïn als Indikator):

1. Best. 0,0856 gr. Subst. brauchten 2 cm^3 n/10 alk. KOH entsprechend 130,8
2. Best. 0,0425 gr. » » 1 cm^3 n/10 alk. KOH entsprechend 131,7

b) Indirekte Titration (Phenolphthaleïn als Indikator):

1. Best. 0,0422 gr. Subst. brauchten 1 cm^3 n/10 alk. KOH entsprechend 132,6

Die bei 80° getrocknete Säure ergab bei der Elementaranalyse:

1. aus 0,1182 gr. Subst. 0,3168 CO_2 und 0,0982 H_2O
2. » 0,07 » » 0,1888 CO_2 und 0,05814 H_2O

In Prozenten:

	I.	II.	Im Mittel
C =	73,09	73,55	73,32
H =	9,23	9,22	9,2

Berechnet für die Formel

$$C_{23}H_{36}O_4 \begin{cases} C = 73{,}4 \\ H = 9{,}5 \end{cases}$$

Dieser Säure wurde der Name β-*Masticinsäure* gegeben.

Kalisalz.

0,0856 gr. Subst. brauchten 2 cm³ n/10 alk. KOH entsprechend 9,1 % K.

Die Formel $C_{23}H_{35}O_4K$ verlangt 9,4 % K.

Cholesterinreaktionen.

Da sich diese Reaktionen im Verlauf der Arbeit wiederholen, sei die Ausführung derselben an dieser Stelle kurz angedeutet:

I. Liebermannsche Reaktion: 0,003 g. Substanz werden in 10 Tropfen Essigsäure-Anhydrid gelöst und unter guter Kühlung 1—2 Tropfen Schwefelsäure zugesetzt. Man stellt die hierbei nacheinander eintretenden Farben fest.

II. Salkowski-Hessesche Reaktion: Man löst 0,003 gr. Substanz in 3 cm³ Chloroform und schüttelt die Lösung mit 3 cm³ konzentrierter Schwefelsäure. Nach völliger Trennung der Schichten bestimmt man die entstandenen Färbungen.

III. Salkowskische Reaktion: Man nimmt einige Tropfen des bei der Salkowski-Hesseschen Reaktion verwendeten Chloroforms und verdunstet dieselben in einer Porzellanschale. Es verbleibt ein Rückstand dessen Farbe man feststellt.

IV. Machsche Reaktion: 0,003 gr. Substanz, 3 cm³ konzentrierte Salzsäure und 1 cm³ Eisenchlorid dampft man in einer

Porzellanschale ein, wäscht den Rückstand mit wenig Wasser aus und bestimmt die Farbe des Rückstandes.

V. Hirschsohnsche Reaktion: 0,002 gr. Substanz werden auf einem Uhrglas mit 1—2 Tropfen eines Gemisches von 9 Teilen Trichloressigsäure und 1 Teil konzentrierter Salzsäure versetzt; man bestimmt die dabei nach einander sich zeigenden Farbenübergänge innerhalb 24 Stunden.

VI. Tschugaeffsche Reaktion: Man gibt 0,02 gr. Substanz in ein Reagensglas und setzt hinzu: Essigsäure und Acetylchlorid im Ueberschuss nebst einigen Körnchen Zinkchlorid und erwärmt. Man beobachtet die Färbung der Flüssigkeit.

Bei der Ausführung dieser Cholesterinreaktionen ergab die β-Masticinsäure:

I. Liebermannsche Reaktion: Färbung gelb, rot, dunkelrot, violettschwarz, rotbraun.

II. Salkowski-Hessesche Reaktion: Chloroform farblos, Schwefelsäure braunrot; fluoresziert grünlich.

III. Salkowskische Reaktion: Keine Färbung.

IV. Machsche Reaktion: Rückstand rotgelb, violettbraun.

V. Hirschsohnsche Reaktion: In der Kälte farblos; in der Wärme gelb, rosa, rot, violett, schmutziggrün.

VI. Tschugaeffsche Reaktion: Gelb, rot, rotbraun, gelblichbraun; fluoresziert grünlich.

b) Durch Bleiacetat fällbare Säure:
(α-Masticinsäure).

Der in der alkoholischen Lösung der Rohsäure durch alkoholische Bleiacetatlösung erzeugte Niederschlag wurde durch Eintragen in schwefelsäurehaltigen Alkohol von Blei befreit. Aus dem Filtrate, das die Harzsäure gelöst enthielt, wurde die überschüssige Schwefelsäure durch Behandeln mit Cerussa und nochmaliges Filtrieren entfernt. Durch Eingiessen der klaren, alkoholischen Harzsäurelösung in mit Salzsäure angesäuertes Wasser, wurde die Harzsäure als weisser, voluminöser Niederschlag ausgeschieden.

Wir versuchten diesen Niederschlag in allen möglichen Lösungsmitteln zur Kristallisation zu bringen, aber auch hier leider ohne Erfolg.

Die Säure ist vollständig löslich in Aether, Aceton, Petroläther, Essigäther, Chloroform, Xylol, Benzol, Toluol, Terpentinöl, 80%iger Chloralhydratlösung; schwerer löslich in Amyl-, Aethyl- und Methylalkohol; vollständig unlöslich in Wasser.

Die Säure schmilzt bei 90°—91° und erstarrt beim Erkalten zu einer amorphen Masse. Optisch erwies sich die Säure als inaktiv.

Säurezahl.

a) Direkte Titration (Phenolphthaleïn als Indikator):

1. Best. 0,0913 gr. Subst. brauchten 2,3 cm^3 n/10 alk. KOH = 141,07

b) Indirekte Titration (Phenolphthaleïn als Indikator):

1. Best. 0,1002 gr. Subst. brauchten 2,5 cm^3 n/10 alk. KOH = 139.7
2. Best. 0,1032 gr. » » 2,6 cm^3 n/10 alk. KOH = 141,08

Nachdem der Körper über Schwefelsäure gut getrocknet war, unterwarfen wir ihn der Elementaranalyse und erhielten:

1. Best. aus 0,1111 gr. Subst. 0,2976 CO_2 und 0,09199 H_2O
2. Best. » 0,0734 gr. » 0,1973 CO_2 und 0,0609 H_2O

In Prozenten:

	I.	II.	Im Mittel
C =	73,04	73,3	73,17
H =	9,19	9,2	9,2

Berechnet für die Formel:

$$C_{23}H_{36}O_4 \begin{cases} C = 73,4 \\ H = 9,5 \end{cases}$$

Dieser Säure wurde der Name α-*Masticinsäure* gegeben.

Kalisalz.

0,0913 gr. Säure neutralisierten 2,3 cm^3 n/10 alkohol. KOH; entsprechend 9,8% Kalium.

Die Formel $C_{23}H_{35}O_4K$ verlangt 9,4% Kalium.

Cholesterinreaktionen.

I. Liebermannsche Reaktion: Färbung gelb, rosa, rot, dunkelrot, violett, braunrot.

II. Salkowski-Hessesche Reaktion: Chloroform farblos, Schwefelsäure braunrot; fluoresziert grünlich.

III. Salkowskische Reaktion: Kein gefärbter Rückstand.

IV. Machsche Reaktion: Rückstand braunschwarz, violettschwarz, grünlich-braun.

V. Hirschsohnsche Reaktion: In der Kälte farblos, in der Wärme gelb, gelbbraun, grünlich-braun.

VI. Tschugaeffsche Reaktion: Gelb, gelbbraun, rotbraun, braun; fluoresziert grünlich.

Aus Vorstehendem geht hervor, dass die mit Ammonkarbonat ausgeschüttelte Säure aus zwei Isomeren besteht, von denen die eine durch Bleiacetat gefällt wird, die andere nicht. Beiden kommt aber die gleiche Formel zu; nämlich:

$$C_{23}H_{36}O_4.$$

2. Mit Soda ausgeschüttelte Harzsäuren.

Nachdem die ätherische Harzlösung an 1%ige Ammonkarbonatlösung nichts mehr abgab, wurde sie mit 1%iger Natriumkarbonatlösung ausgeschüttelt.

Aus der durch Erwärmen von Aether befreiten Ausschüttelungsflüssigkeit wurde durch Zusatz von Salzsäure ein weisser, flockiger, voluminöser Niederschlag erhalten, der durch Auswaschen sorgfältig von Salzsäure befreit wurde.

Die Ausschüttelungen wurden fortgesetzt, bis durch Eingiessen der wässerigen Lösung in mit HCl angesäuertes Wasser kein Niederschlag mehr entstand. Um uns davon zu überzeugen, dass die ätherische Harzlösung von Säure befreit war, schüttelten wir die Lösung mit 1%iger Kalilauge aus. Salzsäure erzeugte in der alkalischen Flüssigkeit keinen Niederschlag, so dass wir sicher sein konnten, dass die Harzlösung keine Harzsäuren mehr enthielt.

Wir mussten bei den Ausschüttelungen immer sehr viel Aether zusetzen, da sich manchmal auch viel Resen auszuscheiden anfing.

Die Ausschüttelungen entzogen der ätherischen Lösung von 1 Kilo Mastix (die Lösung war vorher mit Ammonkarbonatlösung ausgeschüttelt worden) folgende Mengen Säure:

1.	Ausschüttelung	=	ungefähr	35	Gramm	(getrocknete Säure)
2.	»	=	»	34	»	» »
3.	»	=	»	32	»	» »
4.	»	=	»	30	»	» »
5.	»	=	»	28	»	» »
6.	»	=	»	29	»	» »
7.	»	=	»	26	»	» »
8.	»	=	»	25	»	» »
9.	»	=	»	24	»	» »
10.	»	=	»	20	»	» »
11.—15.	»	=	»	25	»	» »
15.—20.	»	=	»	22	»	» »
20.—25.	»	=	»	20	»	» »
25.—30.	»	=	»	18	»	» »
30.—35.	»	=	»	11	»	» »
				379	Gramm	(getrocknete Säure).

Die Versuche, die Säure aus Alkohol, Methylalkohol, oder aus Gemischen von Aether, Toluol, Xylol, Benzol, Petroläther, Chloroform und Alkohol zu kristallisieren, missglückten.

Um zu einem Kalisalze zu gelangen bedienten wir uns des Verfahrens, das *Tschirch* und *Balzer* bei der Untersuchung von Sandarac in Anwendung brachten.

Wir brachten ca. 5 Gramm der ausgewaschenen Säure in 1%ige Kalilauge, von welcher sie bei einigem Schütteln sehr bald gelöst wurde, filtrierten und fügten dem Filtrat Aetzkalistücke zu, in der Hoffnung, eine Ausscheidung herbeiführen zu können. Der Versuch blieb aber ohne Erfolg.

Auch ein Versuch zur Zerlegung der Harzsäure nach der schon erwähnten Methode von *Tschirch* und *Keto* war unbefriedigend.

Wir lösten ferner die Säure in einer alkoholischen Lösung von Kalihydrat auf, filtrierten und setzten alkoholische Baryt-

hydratlösung hinzu. Der dadurch erzeugte Niederschlag war aber auch nicht zu kristallisieren. Im Filtrat war keine Harzsäure mehr nachzuweisen.

Durch Versetzen der alkoholischen Kalihydrat-Harzsäurelösung mit einer wässerigen Lösung von Barythydrat entstand ebenfalls ein Niederschlag. Das Filtrat war frei von Harzsäure. Der Niederschlag wurde mit Wasser rasch ausgewaschen und unter möglichster Fernhaltung der Luft getrocknet, zerrieben und mit siedendem Alkohol ausgezogen. Von dem klaren, gelben, alkoholischen Auszug stellten wir einen Teil zur Kristallisation, jedoch mit negativem Resultat. In einem andern Teil des Auszuges wurde durch Zusatz von Schwefelsäure der Baryt gefällt und die überschüssige Schwefelsäure durch Baryumkarbonat neutralisiert. Durch Eingiessen der filtrierten Lösung in salzsäurehaltiges Wasser entstand ein weisser, voluminöser Niederschlag, der sorgfältig ausgewaschen und getrocknet wurde.

Kristallisationsversuche verliefen resultatlos und wir versuchten daher, mittelst Bleiacetat eine Trennung des Harzsäuregemisches zu bewerkstelligen.

a) Durch Bleiacetat nicht fällbare Harzsäure

(β-Masticonsäure).

Wir lösten die Harzsäure in heissem Alkohol auf und behandelten die Lösung nach dem Filtrieren mit einer heissen, konzentrierten, alkoholischen Lösung von Bleiacetat. Durch Umrühren wurde ein gelbweisser Niederschlag erzeugt, der einen Stich ins Rötliche zeigte.

Als weiterer Bleiacetatzusatz keine Fällung mehr bewirkte, wurde der Niederschlag abfiltriert.

Das Filtrat, welches den durch Bleiacetat nicht fällbaren Anteil des Säuregemisches enthielt, wurde mit Tierkohle gekocht und filtriert. Das Filtrat lieferte durch Eingiessen in mit Salpetersäure angesäuertes Wasser einen reinweissen Niederschlag, der gut gewaschen und getrocknet wurde, aber nicht kristallisiert werden konnte.

Die Säure ist in Petroläther, Essigäther, Chloroform, Aether, Aceton, Xylol, Benzol, Toluol, 80%iger Chloralhydratlösung und

Terpentinöl leicht löslich; schwer löslich in Aethyl-, Amyl- und Methylalkohol und vollständig unlöslich in Wasser. Sie schmilzt bei 91°—92° C. und erwies sich optisch inaktiv.

Säurezahl.

a) Direkte Titration (Phenolphthaleïn als Indikator):

1. Best. 0,0491 gr. Subst. brauchten 0,9 cm³ n/10 alk. KOH entsprechend 102,6
2. Best. 0,0485 gr. » » 0,9 cm³ n/10 alk. KOH entsprechend 103,9

b) Indirekte Titration (Phenolphthaleïn als Indikator):

1. Best. 0,0543 gr. Subst. brauchten 1 cm³ n/10 alk. KOH entsprechend 103,1

Die amorphe Säure wurde, nach dem Trocknen bei 80°, der Elementaranalyse unterworfen, die folgende Zahlen ergab:

1. Best. 0,0521 gr. Subst. lieferten 0,1470 CO_2 und 0,0465 H_2O
2. » 0.0635 » » » 0,1799 » » 0,0565 »
3. » 0,0647 » » » 0,1824 » » 0,0573 »

In Prozenten:

	I.	II.	III.	Im Mittel
C =	76,94	77,14	76,9	76,99
H =	9,91	9,87	9,84	9,87

Berechnet für die Formel:

$$C_{32}H_{48}O_4 \begin{cases} C = 77,4 \\ H = 9,7 \end{cases}$$

Kalisalz.

0,0417 gr. Substanz neutralisierten 0,78 cm³ n/10 alk. K O H entsprechend 7,29 % K.

Die Formel $C_{32}H_{47}O_4K$ verlangt 7,3% Kalium.

Die Säure wurde β-*Masticonsäure* genannt.

Cholesterinreaktionen.

I. Liebermannsche Reaktion: Färbung gelb, rosa, rot, dunkelrot, dunkelviolett, rotbraun.

II. Salkowski-Hessesche Reaktion: Chloroform farblos, Schwefelsäure braunrot; fluoresziert grünlich.

III. Salkowskische Reaktion: Keine Färbung.

IV. Machsche Reaktion: Rückstand braungelb, violett.

V. Hirschsohnsche Reaktion: In der Kälte farblos; in der Wärme gelb, rotviolett, braunviolett, schwarzbraun, grünlich-braun.

VI. Tschugaeffsche Reaktion: Gelb, strohgelb, grünlich-gelb, grünlich-braun; fluoresziert grünlich.

b) Durch Bleiacetat fällbare Säuren

I. kristallisierende Säure (Masticolsäure).

Der durch Bleiacetat erzeugte Niederschlag, dessen rötliche Färbung während des Stehens zugenommen hatte, wurde in schwefelsäurehaltigen Alkohol eingerührt, um ihn von Blei zu befreien. In dem Filtrat, welches die Harzsäure enthielt, wurde die überschüssige Schwefelsäure durch Zusatz von Cerussa gebunden. Nach nochmaligem Filtrieren wurde durch Eingiessen der Lösung in angesäuertes Wasser die Harzsäure als rein weisser Niederschlag ausgefällt. Der Niederschlag wurde sorgfältig ausgewaschen und getrocknet.

Die Kristallisationsversuche wurden mit den verschiedensten Lösungsmitteln gemacht. Am besten eignet sich heisser Alkohol, aus welchem sich die Substanz nach einiger Zeit in nadelförmigen Kristallen ausscheidet. Die Kristalle wurden abfiltriert, zwischen Filtrierpapier abgepresst und wieder umkristallisiert. Diese Operation wurde so oft wiederholt bis die Kristalle einen konstanten Schmelzpunkt besassen und auf dem Platinblech verbrannt, keinen Rückstand hinterliessen. Die Ausbeute an Kristallen ist sehr gering, da die Reinigung mit grossen Verlusten verbunden ist.

Wir erhielten schliesslich schöne, lange, weisse Nadeln, welche bei 201° schmolzen und optisch inaktiv waren. Sie waren leicht löslich in Petroläther, Aether, Aceton, Essigäther, Chloroform, Xylol, Benzol, Toluol, 80%iger Chloralhydratlösung, Terpentinöl; schwerer löslich in Aethylalkohol, Amylalkohol und Methylalkohol und vollständig unlöslich in Wasser.

Säurezahl.

a) Direkte Titration (Phenolphthaleïn als Indikator):

1. Best. 0,055 gr. Substanz brauchten 1,3 cm³ n/10 alk. KOH entsprechend 132,3
2. Best. 0,0675 » » » 1,6 cm³ n/10 alk. KOH entsprechend 132,7

b) Indirekte Titration (Phenolphthaleïn als Indikator):

1. Best. 0,0425 gr. Substanz brauchten 1 cm³ n/10 alk. KOH entsprechend 131,7

Die Säure wurde bei 100° getrocknet und analysiert:

1. Best. 0,2003 gr. Subst. lieferten 0,5388 CO_2 und 0,1741 H_2O
2. » 0,1525 » » » 0,4098 » » 0,1328 »
3. » 0,1058 » » » 0,2847 » » 0,09295 »

In Prozenten:

	I.	II.	III.	Im Mittel
C =	73,36	73,29	73,38	73,34
H =	9,65	9,67	9,75	9,69

Berechnet für die Formel:

$$C_{23}H_{36}O_4 \begin{cases} C = 73{,}4 \\ H = 9{,}5 \end{cases}$$

Die Säure wurde *Masticolsäure* genannt. Sie ist isomer mit der α- und β-Masticinsäure.

(**Molekulargewichtsbestimmung** siehe Seite 31.)

Kalisalz.

0,055 gr. Substanz neutralisieren 1,3 cm³ n/10 alkohol. KOH = 9,21% Kalium. Die Formel $C_{23}H_{36}O_4K$ verlangt 9,4% Kalium.

Silbersalz.

Dasselbe wurde hergestellt, indem wir die alkoholische Harzsäurelösung mit alkoholischer Silbernitratlösung versetzten, mit Alkohol stark verdünnten und alkoholische Ammoniaklösung vor-

Lösungsmittel Aceton.

Siedepunkt 56°. Konst. Molek. Siedeerhöhung für 100 gr. Aceton 16,941.

Versuch Nr.	Gr. Lösungsmittel Aceton	Gr. Substanz in Pastillen	Erhöhung des Thermometers	Erhöhung für die gesamte Substanz	Erhöhung für die einzelne Pastille	Einzelne Werte	Im Mittel	Molekulargewicht berechnet f. d. Formel
1	25	0,1044	3,39 Konst. 3,41	0,02	0,02	353		
2		0,0974	3,43	0,04	0,02	330		$C_{23}H_{36}O_4$
3		0,0765	3,443	0,053	0,013	398	**372**	276 36 64 376
4		0,0734	3,456	0,066	0,013	382		
5		0,0752	3,469	0,079	0,013	398		

sichtig zutropfen liessen, wobei sich das Salz in weissen Flocken ausschied. Nach dem Trocknen bei 85° C. bestimmten wir den Silbergehalt als metallisches Silber. Wir fanden:

1. Best. 0,2056 gr. Substanz gaben beim Glühen 0,0452 gr. Silber entsprechend 21,9 %
2. » 0,2610 » » » » » 0,0564 gr. Silber entsprechend 21,6 %

Das Silbersalz der Formel $C_{23}H_{36}O_4Ag$ verlangt 22,3% Silber.

Cholesterinreaktionen.

I. Liebermannsche Reaktion: Färbung gelb, rosa, rot, dunkelrot, dunkelviolett, grünlich-braun.

II. Salkowski-Hessesche Reaktion: Chloroform farblos, Schwefelsäure gelblich-braun, dann rotbraun; fluoresziert grünlich.

III. Salkowskische Reaktion: Keine Färbung.

IV. Machsche Reaktion: Rückstand braunschwarz, violett.

V. Hirschsohnsche Reaktion: In der Kälte farblos; in der Wärme gelblich, gelbbraun, grünlich-braun.

VI. Tschugaeffsche Reaktion: Gelb, strohgelb, gelblich-braun, grünlich-braun; fluoresziert grünlich.

2. Amorphe Säure (α-Masticonsäure).

Es gelang nicht, die ganze Menge der mit Bleiacetat ausfallenden Harzsäure zur Kristallisation zu bringen; ein Teil blieb amorph und bildete durchsichtige, harzige Tropfen. Da auch unter dem Mikroskop keine Kristalle erkennbar waren, lösten wir den amorphen Rückstand in Alkohol auf und behandelten die Lösung mit Tierkohle.

Das Filtrat gossen wir in Wasser, welches mit Salzsäure angesäuert worden war und fällten dadurch die Harzsäure als weissen Niederschlag, der abfiltriert, gut gewaschen und getrocknet wurde.

Optisch war die Säure inaktiv.

Sie ist vollständig und leicht löslich in Aether, Petroläther, Essigäther, Chloroform, Aceton, Xylol, Benzol, Toluol, 80%iger

Chloralhydratlösung und Terpentinöl; schwerer, aber dennoch vollkommen löslich in Amylalkohol, Aethylalkohol und Methylalkohol; unlöslich in Wasser.

Sie sintert bei 95° C. zusammen und schmilzt bei 96°—96½° C.

Säurezahl.

a) Direkte Titration (Phenolphthaleïn als Indikator):

1. Best. 0,0624 gr. Substanz brauchten 1,2 cm³ n/10 alk. KOH entsprechend 107,7
2. » 0,0521 » » » 1 cm³ n/10 alk. KOH entsprechend 107,4

b) Indirekte Titration (Phenolphthaleïn als Indikator):

1. Best. 0,0683 gr. Substanz brauchten 1,3 cm³ n/10 alk. KOH entsprechend 106,05

Der amorphe, über Schwefelsäure gut getrocknete Körper ergab bei der Elementaranalyse:

1. Best. aus 0,0852 gr. Subst. 0,2434 CO_2 und 0,07065 H_2O
2. » » 0,0724 » » 0,2056 » » 0,06068 »
3. » » 0,0905 » » 0,257 » » 0,0753 »

In Prozenten:

	I.	II.	III.	Im Mittel
C =	77,91	77,45	77,4	77,59
H =	9,2	9,31	9,24	9,25

Berechnet für die Formel:

$$C_{32}H_{48}O_4 \begin{cases} C = 77,4 \\ H = 9,7 \end{cases}$$

Diese Säure wurde α-*Masticonsäure* genannt.

Kalisalz.

0,0624 gr. Substanz neutralisierten 1,2 cm³ n/10 alkohol. KOH, entsprechend 7,5% Kalium. Die Formel $C_{32}H_{47}O_4K$ verlangt 7,3% Kalium.

Cholesterinreaktionen.

I. Liebermannsche Reaktion: Färbung gelb, rosa, dunkelrot, schmutzigviolett, gelbbraun, grünlich-braun.

II. Salkowski-Hessesche Reaktion: Chloroform farblos, Schwefelsäure braunrot; fluoresziert grünlich.

III. Salkowskische Reaktion: Keine Färbung.

IV. Machsche Reaktion: Rückstand dunkelviolett, braungelb.

V. Hirschsohnsche Reaktion: In der Kälte farblos; in der Wärme gelb, rötlich-gelb, rot, violett, braunviolett, schwarzbraun, grünlich-braun.

VI. Tschugaeffsche Reaktion: Gelb, strohgelb, grünlich-gelb, grünlich-braun; fluoresziert grünlich.

Nachdem die ätherische Lösung des Mastix nichts mehr an Natriumkarbonatlösung abgab, schüttelten wir die Harzlösung einige Male mit destilliertem Wasser aus, um die letzten Spuren der Sodalösung zu entfernen, und hierauf mit einer 1%igen Kalihydratlösung. Die Lauge nahm gar nichts mehr auf, der Mastix enthielt somit keine sauren Bestandteile mehr.

Aetherisches Oel.

Die mit der Zeit rotbraun gewordene Harzlösung brachten wir in einen grossen Kolben und zogen zunächst durch Destillation den Aether ab. Es hinterblieb eine zähflüssige, sehr aromatisch riechende Masse, die wir nun während 3 Tagen unausgesetzt der Wasserdampfdestillation unterwarfen, d. h. so lange, bis das übergehende Wasser geruch- und geschmacklos geworden war.

Die Menge des ätherischen Oeles, die überging und die wir durch Aussalzen und Ausziehen mit Aether sammelten, war sehr gering.

Das gesammelte, entwässerte und in der Kälte von Aether befreite Oel war hellgelb und roch etwas kampferartig. Es machte ca. 2% des Gewichtes des angewandten Mastix aus.

Bitterstoff.

Nachdem das ätherische Oel durch Destillation entfernt war, blieb im Kolben das Resen und Wasser zurück. Letzteres hatte einen bittern Geschmack. Es wurde vom Resen abfiltriert, eingedampft und zur Kristallisation gestellt. Es gelang nicht Kristalle zu erhalten.

Die Flüssigkeit zeigte folgende Reaktionen:

Eisenchlorid erzeugte einen graugelben und flockigen, Bleiessig einen weissgelben Niederschlag.

Tannin bewirkte eine Trübung, die sich nach und nach zu Flocken zusammenballte.

Leider ist zu wenig Bitterstoff im Mastix vorhanden, um denselben eingehend untersuchen zu können.

Resen.

Derjenige Teil des Mastix, welcher nach Entfernung der sauren Bestandteile, durch Ausschütteln mit Alkalikarbonatlösungen und nach dem Abdestillieren des ätherischen Oeles zurückblieb, bildete eine gelbliche, klebrige, gegen Alkalien indifferente Masse. Nach ihren Eigenschaften musste sie, der *Tschirch*'schen Terminologie gemäss, als Resen bezeichnet werden. Die Menge dieses Resens betrug 51%; es war in Aether vollkommen, in Alkohol aber nur teilweise löslich. Es lag daher nahe, zu versuchen, ob durch Behandlung mit Alkohol eine Zerlegung des Rohresens in verschiedene Bestandteile möglich sei.

α-Masticoresen.

Das Rohresen wurde mit heissem Alkohol ausgezogen und der Auszug in mit Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen. Es entstand ein gelbweisser Niederschlag, welcher nach dem Waschen und Trocknen eine gelbe Masse bildete.

Durch mehrmaliges Lösen und Fällen derselben wurde schliesslich eine weissgelbliche, pulverige, sehr leichte Substanz erhalhalten, die aber nicht kristallisierte.

Sie war vollständig löslich in Petroläther, Essigäther, Chloroform, Aether, Aceton, Xylol, Benzol, Toluol, 80%iger Chloralhydratlösung, Schwefelkohlenstoff, Terpentin; schwerer, aber dennoch vollständig löslich in Methylalkohol, Aethylalkohol und Amylalkohol; unlöslich in Wasser.

Sie schmolz bei 74°—75½° C. und erstarrte beim Erkalten zu einer gelben Masse.

Der im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknete Körper wurde der Elementaranalyse unterworfen.

1. Best. 0,0502 gr. Subst. gaben 0,1426 CO_2 und 0,04535 H_2O
2. » 0,0866 » » » 0,246 » » 0,0780 »
3. » 0,0528 » » » 0,1503 » » 0,0482 »

In Prozenten:

	I.	II.	III.	Im Mittel
C =	77,48	77,47	77,63	77,42
H =	10,037	10,00	10,14	10,07

Berechnet für die Formel:

$$C_{35}\ H_{56}\ O_4 \begin{cases} C = 77{,}7 \\ H = 10{,}3. \end{cases}$$

Der Körper wurde α-*Masticoresen* genannt.

Cholesterinreaktionen.

I. Liebermannsche Reaktion: Färbung gelb, dunkelgelb, dunkelrot, schmutzigviolett, braun, grünlich-braun.

II. Salkowski-Hessesche Reaktion: Chloroform farblos, nach 24 Stunden violett, Schwefelsäure rotbraun; fluoresziert grünlich.

III. Salkowskische Reaktion: Keine Färbung.

IV. Machsche Reaktion: Rückstand braunschwarz, dunkelviolett.

V. Hirschsohnsche Reaktion: In der Kälte farblos; in der Wärme rosa, rot, violettrot, violett, braunviolett, schwarzgrün.

VI. Tschugaeffsche Reaktion: Gelb, rot, braunrot, braun, schwarzbraun; fluoresziert grünlich.

β-Masticoresen.

Der mit Alkohol extrahierte, ungelöst gebliebene Teil des Resens wurde in Aether gelöst. Beim Eintragen dieser ätherischen Lösung in wenig Alkohol fiel eine weisse, klebrige Masse aus, welche fest an dem Boden des Gefässes anhaftete. In der Aether-Alkohol-Mischung blieb ein Teil des Resens gelöst. Er wurde durch Abdampfen der Lösung wieder gewonnen, in Aether aufgenommen, mit Alkohol ausgefällt und mit dem zuerst ausgefallenen Anteile vereinigt. Durch mehrmaliges Auflösen in Aether und Ausfällen mit Alkohol wurde die Substanz etwas weniger klebrig, doch ge-

lang es auf keine Weise sie fest und pulverisierbar zu erhalten. Auf eine Analyse musste daher verzichtet werden. Die Substanz wurde mit dem Namen β-*Masticoresen* belegt.

β-*Masticoresen* ist in Petroläther, Essigäther, Aether, Chloroform, Aceton, Xylol, Toluol, Benzol, 80%iger Chloralhydratlösung, Terpentinöl vollständig löslich; wenig löslich in Amylalkohol; ganz unlöslich in Wasser, Aethylalkohol und Methylalkohol.

Da die gelbe Farbe des β-Masticoresens die Beurteilung von Farbenreaktionen erschwert, konnten die Cholesterinreaktionen nicht mit Sicherheit beobachtet werden. Immerhin wurde das Verhalten geprüft und ergab folgendes:

Cholesterinreaktionen.

I. Liebermannsche Reaktion: Färbung rot, dunkelrot, braun, grünlich-braun.

II. Salkowski-Hessesche Reaktion: Chloroform schmutzigviolett, Schwefelsäure braunrot.

III. Salkowskische Reaktion: Färbung violettschwarz.

IV. Machsche Reaktion: Rückstand gelbbraun, schwarz.

V. Hirschsohnsche Reaktion: In der Kälte löst es sich mit gelber Farbe auf; in der Wärme rosarot, kirschrot, violettrot, braunviolett, grünlich-schwarz.

VI. Tschugaeffsche Reaktion: Rosa, braunrot, braun; fluoresziert grünlich.

Nach vorstehenden Untersuchungen besitzt der Mastix, welcher denselben zugrunde gelegt wurde, folgende prozentische Zusammensetzung:

1. Freie Harzsäuren:

a) In Ammonkarbonat lösliche Harzsäuren:

α-Masticinsäure durch Bleiacetat fällbar β- » » » nicht fällbar beide isomer = $C_{23}H_{36}O_4$.	4,0 %
	4,0 %

	4,0 %
b) In Soda lösliche Harzsäuren:	
β-Masticonsäure = $C_{32}H_{48}O_4$ durch Bleiacetat nicht fällbar	18,0 %
Masticolsäure krist. = $C_{23}H_{36}O_4$) durch Blei-	0,5 %
α-Masticonsäure amorph = $C_{32}H_{48}O_4$) acetat fällb.	20,0 %
2. Resene:	
α-Masticoresen = $C_{35}H_{56}O_4$ in Alkohol löslich	30,0 %
β-Masticoresen = » » unlöslich	20,0 %
3. Aetherisches Oel	2,0 %
4. Bitterstoff, Verunreinigungen, Verlust etc.	5,5 %
	100,0 %.

Anhang.

Ueber einige Harze, die bei den Ausgrabungen in der Nähe von Karthago in Sarkophagen gefunden wurden.

Ueber Gräberharze aus Karthago.

Durch Herrn Professor *Tschirch* wurde ich mit der Aufgabe betraut, zwei Muster von Harz zu untersuchen, welche als «Gräberharz aus Karthago» bezeichnet waren. Beide Harzmuster bildeten braune Stücke, welche sich zu einem grünlichen Pulver zerreiben liessen. Das Pulver besass einen Geruch, der sehr an denjenigen des Thymols erinnerte.

Mit dem Harze wurde mir ein auf dasselbe bezüglicher Brief übermittelt, in welchem der Uebersender des Harzes (M. *Marcille,* chimiste à la Direction de l'Agriculture à la Régence de Tunis), die Frage nach der Natur des Harzes und die Art und dem Gange der Untersuchung stellt.

Im Einverständnis mit Herrn Professor *Tschirch* schrieb ich an Herrn *Marcille,* um womöglich noch weitere Details über das Harz zu erhalten. Er übersandte mir zwei Broschüren von Pater *Delattre* und gleichzeitig zwei Harze, die ebenfalls aus Gräbern stammen. Der Fundort ist die punische Nekropole bei St. Monique wo jetzt Ausgrabungen im Gange sind.

Es sei mir an dieser Stelle erlaubt, Herrn *Marcille,* sowie auch dem Pater *Delattre,* für ihre Bemühungen meinen Dank auszusprechen.

Ueber die Fundstätte der Harze entnehme ich den Mitteilungen des Herrn *Delattre*[1] folgendes:

Das mit I bezeichnete Harz (auch die, mir von Prof. *Tschirch* übergebenen Muster) wurde in einem am 9. August 1901 entdeckten Sarkophage aus weissem Marmor gefunden. Der mit Malereien und Skulpturen reich verzierte Sarg war, aussen gemessen, 2,10 m lang, 60 cm breit und 55 cm hoch, innen mass er

[1] Comptes rendus des séances de l'Académie des Inscriptions et Belles Lettres, 1902 (p. 484); R. P. Delattre, correspondant de l'Académie: Sixième Sarcophage de marbre blanc, peint, trouvè à Carthage (als Separatabdruck).

in der Länge 1,85 m und in der Breite 43 cm. Die Tiefe konnte, da der Sarkophag mit Harz gefüllt war, nicht gemessen werden. Ueber den Inhalt des Sarkophages äussert sich Herr *Delattre* wie folgt:[1]

«Nous eûmes la surprise de voir le sarcophage rempli de résine. A une de ses extrémités, celle-ci dépassait même les bords de la cuve. Du côté des pieds, la masse avait subi une sorte d'affaissement. Elle offrait l'aspect d'une matière sirupeuse figée en état d'ébullition ou de fermentation produite sans doute par la décomposition du cadavre. Des ampoules formées sous l'influence des gaz, étaient demeurées intactes et se brisaient à la moindre pression. Cette matière, de couleur brunâtre comme de la gomme laque, présente à la cassure des stries blanchâtres. Les ouvriers la comparaient, comme ressemblance extérieure, à certaine pâte que les Arabes de Tunis vendent sous le nom de ‚douceurs turques'. Au-dessus de la tête et de la poitrine, la résine semble s'être conservée dans son état naturel. Elle est compacte et de couleur verdâtre.»

Die Harz-Proben, welche mir Herr Professor *Tschirch* übergab, stammten aus diesem Sarkophag, und ebenfalls das eine Harz, welches uns durch Herrn *Marcille* zugesandt wurde. Alle waren mit I bezeichnet und verschiedenen Stellen des Sarkophages resp. der Harzmasse entnommen: Ia war eine Probe aus der mittlern Harzmasse, Ib aus den obern Harzschichten, Ic eine Probe von der Oberfläche der Harzmasse.

Das Harz Nr. II, welches uns zugesandt wurde, stammte aus dem Sarkophage eines Priesters. Vom Inhalte dieses Sarkophages, der, wie es schien, von Diebeshänden erbrochen war, gibt *Delattre* folgende Beschreibung:[2] «Le squelette reposait dans une couche de résine compacte et très dure, qui avait été brisée près de la tête du mort, au-dessous du trou pratiqué par les voleurs. La résine recouvre à peine le squelette.»

Ueber das Einbalsamieren und die dabei verwendeten Ingre-

[1] Genannter Separatabdruck pag. 4 und 5.

[2] Comptes rendus des séances de l'Académie des Inscriptions et Belles Lettres 1903 (p. 23); R. P. Delattre: Deux Sarcophages anthropoïdes en marbre blanc (Separatabdruck pag. 21).

dienzien finden wir bei *Herodot*[1] Angaben, die ich auszugsweise wiedergebe.

Das Einbalsamieren wurde durch eigens dafür bestellte Männer besorgt. Diese lieferten den Verwandten des Verstorbenen Särge aus Holz, Marmor u. s. w., deren Deckel mit Figuren verschiedenster Art geschmückt waren. Natürlich waren die Preise dem Bilderreichtum entsprechend gestellt.

Je nach der mehr oder minder hohen Bezahlung unterschied man drei Arten von Einbalsamierung.

Den der ärmern Klasse angehörenden Verstorbenen machte man eine Einspritzung mit einer «Surmaïa» genannten Flüssigkeit und liess den Körper während der Dauer von 60 Tagen in Natron.

Vermöglichere Leute verwendeten zur Einbalsamierung ihrer toten Angehörigen eine Flüssigkeit, die man von einer *Zederart* gewann; die Flüssigkeit wurde ebenfalls eingespritzt und nach einer bestimmten Zeit durch Abfliessenlassen entfernt. Auch hier wurde Natron als Einlege-Flüssigkeit benutzt.

Den Toten der Reichen wurde das Gehirn durch die Nasenlöcher entfernt, die Eingeweide durch einen Schnitt in der Bauchgegend herausgenommen, gut gereinigt und in parfümierten Palmwein gelegt. An Stelle der Eingeweide kamen dann Zimt, Myrrha und andere wohlriechende Drogen, worauf der Schnitt vernäht wurde.

Nach 70 Tagen wurde der Körper gewaschen und mit Leinwandbinden umwickelt, die vorher mit Gummi imprägniert worden waren. Die so präparierte Leiche wurde dann den Verwandten zurückgegeben und in einen Sarg gelegt. Dieser wurde in einer speziell zu diesem Zwecke bestimmten Kammer aufrecht gegen die Wand gestellt.

Aus diesen, etwas spärlichen Angaben geht hervor, dass zum Einbalsamieren meist nicht reine Harze, sondern Gemische von Harzen mit andern Stoffen verwendet wurden. Eine Untersuchung von Gräberharzen wird dadurch bedeutend erschwert.

---

[1] de bello persico liber novem.

Untersuchung des Gräberharzes Nr. Ia.

Das Harz Nr. Ia bildete Stücke von angenehmem Geruch; beim Pulverisieren wurde es graugrün und entwickelte einen Geruch, der an Thymol erinnerte. Löst man das Harz in Aether oder Chloroform und verdampft das Lösungsmittel, so riecht der Rückstand nach einem Gemisch von Thymian, Carvol, Menthol. Der Geruch erinnert zugleich an denjenigen von Mastix.

In Alkohol war das Harz nicht ganz löslich, es bildete sich eine weissgelbe Ausscheidung, ähnlich wie sie beim Auflösen von Mastix in Alkohol entsteht.

Ueber die Löslichkeitsverhältnisse der untersuchten Gräberharze, auch im Vergleich mit Mastix, gibt die Tabelle Seite 45 Aufschluss.

Von 100 Gramm Gräberharz Nr. Ia blieben beim Lösen in Aether 15 Gramm ungelöst zurück.

Die ätherische Lösung rötet blaues Lackmuspapier.

Die Titration ergab:

Säurezahl.

a) Direkte Titration (Phenolphthaleïn als Indikator):

1. Best. 1 gr. rohe Subst. brauchte 9,1 cm³ n/10 alk. KOH entsprechend 50,96
2. » 1 » » » » 9,15 cm³ n/10 alk. KOH entsprechend 51,24

b) Indirekte Titration (Phenolphthaleïn als Indikator):

1. Best. 1 gr. Rohharz brauchte 9,0 cm³ n/20 alk. KOH entsprechend 50,4
2. » 1 » » » 8,95 cm³ n/10 alk. KOH entsprechend 50,12

Verseifungszahl.

a) Auf kaltem Weg (Phenolphthaleïn als Indikator):

1. Best. 1 gr. Rohharz brauchte 13 cm³ n/10 alk. KOH entsprechend 72,8 nach 24 St.
2. » 1 » » brauchte 13,1 cm³ n/10 alk. KOH entsprechend 73,36 nach 48 St.

Löslichkeits-Tabelle.

	Wasser	Petroläther	Essigäther	Chloroform	Aether	Aceton	Xylol	Toluol	Benzol	Aethylalkohol	Methylalkohol	Amylalkohol	Schwefelkohlenstoff	Terpentinöl	Chloralhydrat 80 %
Mastix	unl.	f. v. l.	v. l.	v. l.	v. l.	f. v. l.	v. l.	v. l.	v. l.	1/3 unl.	1/3 unl.	f. v. l.	z. T. l.	tw. l.	v. l.
K G H Nr. Ia	unl.	n. g. l.	f. v. l.	f. v. l.	f. v. l.	f. v. l.	f. v. l.	f. v. l.	f. v. l.	1/2 unl.	1/2 unl.	n. g. v. l.	n. v. l.	f. v. l.	f. v. l.
K G H Nr. Ib	unl.	n. g. l.	f. v. l.	f. v. l.	f. v. l.	f. v. l.	f. v. l.	f. v. l.	f. v. l.	1/2 unl.	1/2 unl.	n. g. v. l.	n. v. l.	f. v. l.	f. v. l.
K G H Nr. Ic	unl.	n. v. l.	f. v. l.	f. v. l.	f. v. l.	f. v. l.	f. v. l.	f. v. l.	f. v. l.	f. v. l.	f. v. l.	n. g. v. l.	n. v. l.	f. v. l.	
K G H Nr. II	unl.	f. 3/4 l.	f. v. l.	f. v. l.	f. v. l.	f. v. l.	f. v. l.	f. v. l.	f. v. l.	f. v. l.	f. v. l.	n. g. v. l.	n. v. l.	f. v. l.	f. v. l.

unl. = unlöslich, n. = nicht, l. = löslich, v. = vollständig, f. = fast, g. = ganz, z. T. = zum Teil, tw. = teilweise.

b) Auf heissem Weg (Phenolphthaleïn als Indikator):

1. Best. 1 gr. Rohharz brauchte 13,1 cm³ n/10 alk. KOH entsprechend 73,36
2. » 1 » » » 13,15 cm³ n/10 alk. KOH entsprechend 73,6

Aetherzahl.

Verseifungszahl	= 73,28
Säurezahl	= 50,34
Aetherzahl	= 22,74

Das zum Vergleich herangezogene Harz Ib gab bei der Titration:

Säurezahl.

a) Direkte Titration (Phenolphthaleïn als Indikator):

1. Best. 1 gr. Rohharz brauchte 8,9 cm³ n/10 alk. KOH entsprechend 49,8
2. » 1 » » » 9 cm³ n/10 alk. KOH entsprechend 50,4

b) Indirekte Titration (Phenolphthaleïn als Indikator):

1. Best. 1 gr. Rohharz brauchte 8,7 cm³ n/10 alk. KOH entsprechend 48,72
2. » 1 » » » 8,75 cm³ n/10 alk. KOH entsprechend 49,0

Verseifungszahl.

a) Auf warmem Weg (Phenolphthaleïn als Indikator):

1. Best. 1 gr. Rohharz brauchte 9,1 cm³ n/10 alk. KOH entsprechend 50,96
1. » 1 » » » 9,0 cm³ n/10 alk. KOH entsprechend 50,4

b) Auf kaltem Weg (Phenolphthaleïn als Indikator):

1. Best. 1 gr. Rohharz brauchte n. 24 St. 8,8 cm³ n/10 alk. KOH entsprechend 49,28
2. » 1 » » » » » » 8,9 cm³ n/10 alk. KOH entsprechend 49,84

3. Best. 1 gr. Rohharz brauchte n. 48 Std. 9,1 cm³ n/10 alk. KOH entsprechend 50,96

Durch Sublimation zwischen zwei Uhrgläsern konnten aus dem Harze keine Kristalle erhalten werden; es bildeten sich ölige Tropfen von angenehmem Geruch.

Die ätherische Lösung des Harzes wurde in einem Scheidetrichter mit 1%iger Ammoniumkarbonatlösung in der gleichen Weise ausgeschüttelt, wie wir es schon bei der Untersuchung des Mastix beschrieben haben.

Aus der wässerigen Ausschüttelungsflüssigkeit wurde der Aether durch Erwärmen entfernt und die Flüssigkeit nach dem Erkalten in mit Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen. Es fiel ein braungelber Niederschlag, welcher filtriert und gut ausgewaschen wurde; sodann wurde er ohne Anwendung von Wärme auf Tontellern getrocknet. Kristallisationsversuche verliefen negativ.

Der Niederschlag war vollständig löslich in Aether, Petroläther, Essigäther, Chloroform, Toluol, Xylol, Benzol; schwerer löslich in Aethylalkohol, Methylalkohol, Amylalkohol; unlöslich in Wasser.

Säurezahl.

a) Direkte Titration (Phenolphthaleïn als Indikator):

1. Best. 0,0555 gr. Subst. brauchten 1,3 cm³ n/10 alk. KOH entsprechend 131,1
1. » 0,0508 » » » 1,2 cm³ n/10 alk. KOH entsprechend 132,2

b) Indirekte Titration (Phenolphthaleïn als Indikator):

1. Best. 0,0654 gr. Subst. brauchten 1,55 cm³ n/10 alk. KOH entsprechend 132,7
2. » 0,0904 » » » 2,1 cm³ n/10 alk. KOH entsprechend 130,8

Zur Elementaranalyse reichte leider die Substanz nicht; ihr Verhalten gegen alkoholische Bleiacetatlösung ist dasselbe, wie dasjenige der bei Mastix beschriebenen Masticinsäuren.

Cholesterinreaktionen.

Bei der Cholesterinreaktion zeigte der Körper folgendes Verhalten:

I. Liebermannsche Reaktion: Färbung gelb, dunkelrot, violett, braunrot, braun, schwarz.

II. Salkowski-Hessesche Reaktion: Chloroform farblos; fluoresziert grün; Schwefelsäure braunrot.

III. Salkowskische Reaktion: Keine Färbung des Chloroforms in der Porzellanschale; Rückstand gelblich.

IV. Machsche Reaktion: Färbung des Rückstandes violettbraun, schwarz.

V. Hirschsohnsche Reaktion: Färbung gelblich, gelblich-braun, rotbraun, grünlich-braun.

VI. Tschugaeffsche Reaktion: Färbung gelb, braungelb, rotbraun, braun, schwarzbraun; fluoresziert grünlich.

Nachdem die ätherische Harzlösung mit Ammoniumkarbonatlösung erschöpft worden war, wurde sie mit 1%iger Natriumkarbonatlösung geschüttelt. Die von Aether befreite Flüssigkeit wurde in mit Salzsäure angesäuertes Wasser filtriert. Es fiel ein gelblich-weisser Niederschlag aus, welcher gut ausgewaschen und getrocknet wurde. Nach 20 Ausschüttelungen wurde durch Natriumkarbonatlösung nichts mehr aufgenommen. Die Menge roher Säure, welche durch Natriumkarbonat gebunden wurde, betrug ca. 30%.

Der ätherischen Harzlösung konnte durch Schütteln mit 1%iger Kalihydratlösung nichts mehr entzogen werden. Das Harz verhält sich demnach ähnlich wie Mastix.

Die Titration der rohen Säure ergab:

Säurezahl.

a) Direkte Titration (Phenolphthaleïn als Indikator):

1. Best. 0,2058 gr. Subst. brauchten 3,5 cm^3 n/10 alk. KOH entsprechend 95,27
2. » 0,1392 » » » 2,4 cm^3 n/10 alk. KOH entsprechend 96,5

b) Indirekte Titration (Phenolphthaleïn als Indikator):

1. Best. 0,1781 gr. Subst. brauchten 3,15 cm³ n/10 alk. KOH entsprechend 99,04
2. » 0,1992 » » » 3,6 cm³ n/10 alk. KOH entsprechend 100,01
3. » 0,0561 » » » 1,00 cm³ n/10 alk. KOH entsprechend 99,8

Kristallisationsversuche mit den verschiedensten Lösungsmitteln wie Methylalkohol, Aethylalkohol oder Gemischen von Toluol und Alkohol, Aether und Alkohol u. s. w. blieben ohne Erfolg.

Cholesterinreaktionen.

I. Liebermannsche Reaktion: Färbung gelb, rot, dunkelrot, violettbraun, schwarzbraun.

II. Salkowski-Hessesche Reaktion: Chloroform farblos; Schwefelsäure rotbraun; fluoresziert grünlich-gelb.

III. Salkowskische Reaktion: Keine Färbung.

IV. Machsche Reaktion: Färbung des Rückstandes violett, blau, braun.

V. Hirschsohnsche Reaktion: Gelblich, rosa, rotbraun, braunviolett, grünschwarz.

VI. Tschugaeffsche Reaktion: Beim Auflösen des Körpers farblos, gelblich, gelblich-braun, rotbraun, braun, grünlich-braun.

Die Säure ist vollständig löslich in Aether, Aceton, Essigäther, Petroläther, Chloroform, Toluol, Xylol, Benzol, Terpentinöl; schwerer, aber vollständig löslich in Aethylalkohol, Methylalkohol; unlöslich in Wasser.

Wir versuchten, wie wir dies beim Mastix mit Erfolg getan, die Säure zu zerlegen. Wir setzten zu der alkoholischen Lösung derselben eine alkoholische Lösung von Bleiacetat. Sofort fiel ein weisser Niederschlag aus, der gut ausgewaschen und getrocknet wurde. Auch aus dem Filtrat konnte, durch Eingiessen in salpetersäurehaltiges Wasser, ein Niederschlag erhalten werden. Kristallisationsversuche, die mit diesem sorgfältig gewaschenen

und getrockneten Niederschlage vorgenommen wurden, blieben ohne Erfolg und aus Mangel an Material konnte keine Analyse gemacht werden.

Der durch alkoholische Bleiacetatlösung erzeugte Niederschlag wurde in mit Schwefelsäure angesäuerten Alkohol gebracht. Es fiel Bleisulfat aus und die freie Harzsäure löste sich im Alkohol. Nach dem Neutralisieren der überschüssigen Schwefelsäure durch Cerussa, wurde in angesäuertes Wasser filtriert. Es fiel sofort ein Niederschlag aus, welcher gut ausgewaschen, getrocknet und in Alkohol gelöst, zur Kristallisation gestellt wurde. Es wurden feine Nadeln erhalten. Leider reichte die Menge derselben zur Elementaranalyse nicht aus.

Nachdem aus der ätherischen Harzlösung die sauren Bestandteile entfernt waren, wurde der Aether abdestilliert und durch Wasserdampf das ätherische Oel übergetrieben.

Das Destillat wurde mit Kochsalz behandelt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach Entfernung des Aethers verblieb ein gelblich-braunes Oel, welches 3% des Harzes betrug. Der angenehme Geruch liess auf ein Gemisch von thymol-, menthol- und kampferartigen Substanzen schliessen.

Gegen Reagentien verhielt sich das Oel wie folgt:

Eisenchlorid: keine Reaktion.

Millon'sches Reagens beim Kochen: blauviolette Färbung.

Bromwasser erzeugt eine Trübung.

Platinchlorid erzeugt eine Fällung.

Eisessig ($^1/_2$ Vol.) und Schwefelsäure ($^1/_2$ Vol.): beim Erwärmen rotviolette Färbung.

Chlorkalk und Ammoniak: beim Erwärmen allmählich grüne Färbung.

Die Reaktionen des Oeles stimmen mit denjenigen des Thymols[1] überein, so dass der Schluss berechtigt erscheint, dass dem Harze thymolhaltige Substanzen, vielleicht Thymian, beigemischt worden war.

---

[1] Zeitschrift für analytische Chemie, B. XXI, S. 276; XXII, S. 574 und XXIX, S. 205 und 572.

Das Wasser, welches nach dem Abtreiben des ätherischen Oeles im Kolben zurückblieb, wurde eingeengt; Kristalle konnten jedoch nicht erhalten werden. Die Flüssigkeit gab mit Eisenchlorid einen flockigen, graugelben, mit Bleiessig einen gelbweissen Niederschlag. Tanninlösung erzeugte eine Trübung, die nach und nach in eine flockige Abscheidung überging. Diese Reaktionen, wie auch der bittere Geschmack der Flüssigkeit, weisen auf die Anwesenheit eines Bitterstoffes hin.

Das vom ätherischen Oel befreite Harz, bildete eine gelbe, gegen Alkalien beständige Masse, welche als Resen betrachtet werden musste. Die Menge desselben betrug 48%. Da es in Alkohol nur teilweise löslich war, wurde, wie beim Masticoresen, eine Trennung mittelst Alkohol vorgenommen.

Der *in Alkohol lösliche Teil des Resens* wurde aus der alkoholischen Lösung, durch Eintragen derselben in salzsäurehaltiges Wasser, als weissgelber Niederschlag ausgefällt. Durch mehrmaliges Auflösen des getrockneten Niederschlages in Alkohol und Ausfällen mit salzsäurehaltigem Wasser, wurde das Resen schliesslich als amorphes, weisses Pulver erhalten, welches zwischen 74,5°—76° C. schmolz. Die Versuche, das Resen kristallisiert zu erhalten, blieben erfolglos. Es war vollständig und leicht löslich in Aether, Petroläther, Essigäther, Chloroform, Aceton, Toluol, Xylol, Benzol, Terpentinöl; schwerer, aber dennoch vollständig löslich in Aethylalkohol, Methylalkohol, Amylalkohol; unlöslich in Wasser.

Die Elementaranalyse des über Schwefelsäure im Exsiccator gut getrockneten Körpers ergab:

1. aus 0,1112 gr. Subst. 0,3213 CO_2 und 0,10026 H_2O.
2. » 0,04821 » » 0,1387 » » 0,0439 »

In Prozenten:

	I.	II.	Im Mittel
C	= 78,8	78,44	78,6
H	= 10,07	10,11	10,09

Berechnet für die Formel:

$$C_{36}H_{56}O_4 \begin{cases} C = 78{,}26 \\ H = 10{,}14 \end{cases}$$

Optisch erwies sich der Körper inaktiv.

Cholesterinreaktionen.

I. Liebermannsche Reaktion: Färbung rot, violett, dunkelrot, braun, grünlich-braun.

II. Salkowski-Hessesche Reaktion: Chloroform farblos; nach 24 Stunden violett; Schwefelsäure rotbraun, nach 24 Stunden dito; fluoresziert grünlich.

III. Salkowskische Reaktion: Violette Färbung des Chloroforms in der Porzellanschale.

IV. Machsche Reaktion: Rückstand violettbraun, braungelb.

V. Hirschsohnsche Reaktion: Färbung beim Auflösen rosa, dann rot, kirschrot, rotviolett, violett, braunviolett, grünschwarz.

VI. Tschugaeffsche Reaktion: Färbung rosa, rot, braunrot, braun; fluoresziert grünlich.

Der *in Alkohol unlösliche Teil des Resens* wurde in Aether aufgelöst und diese Lösung in wenig Alkohol gegossen. Es fiel eine klebrige, gelbe Masse aus, die Aehnlichkeit mit dem β-Masticoresen hatte.

Die Mutterlauge wurde eingedampft, der Rückstand in Aether aufgelöst, mit Alkohol wieder gefällt und die Fällung mit der zuerst erhaltenen Ausscheidung vereinigt.

Nach mehrmaligem Auflösen und Fällen bekamen wir einen klebrigen Körper von gelber Farbe. Diese klebrige Masse wurde in Wasser hart und spröde und durch längeres Trocknen im Exsiccator gelblich-weiss und pulverig. Sie schmolz bei 130°—131° C. und war leicht löslich in Aether, Petroläther, Essigäther, Chloroform, Terpentinöl, Aceton, Xylol, Benzol; schwer löslich in Amylalkohol; unlöslich in Aethylalkohol, Methylalkohol und Wasser.

Die Elementaranalyse ergab:

1. aus 0,1078 gr. Substanz 0,3112 CO_2 und 0,0946 H_2O.
2. » 0,0878 » » 0,252 » » 0,078 »

In Prozenten:

	I.	II.	Im Mittel
C	= 78,73	78,38	78,58
H	= 9,75	9,87	9,81

Berechnet für die Formel:

$$C_{36}\,H_{56}\,O_4 \begin{cases} C = 78{,}2 \\ H = 10{,}14 \end{cases}$$

Cholesterinreaktionen.

I. Liebermannsche Reaktion: Färbung rot, violett, dunkelrot, braun, grünlich-braun.

II. Salkowski-Hessesche Reaktion: Chloroform farblos; nach 24 Stunden violett; Schwefelsäure braunrot; fluoresziert grünlich.

III. Salkowskische Reaktion: Violette Färbung des Chloroforms in der Porzellanschale.

IV. Machsche Reaktion: Färbung des Rückstandes violett, blau, braun.

V. Hirschsohnsche Reaktion: Löst sich mit Rosafärbung auf und wird rot, kirschrot, rotviolett, braunviolett, grünlich-schwarz.

VI. Tschugaeffsche Reaktion: Färbung rosa, braunrot, braun; fluoresziert grünlich.

Die Zusammensetzung des Harzes beträgt in Prozenten:

Verunreinigungen und Verlust	13,5 %		
Aetherisches Oel	3,5 »		
Säure	35,0 »	d. h.	4 gr. an $(NH_4)_2CO_3$ gehend. 31 » » Na_2CO_3 »
Resen	48,0 »	»	30 » löslich in Alkohol. 18 » unlöslich in Alkohol.
	100 %.		

Untersuchung des Gräberharzes Nr. II.

(Harz aus dem Priestersarg.)

Bei seiner Ankunft bestand das Harz aus einer halb pulverigen, halb zusammenklebenden Masse. In ein Gefäss gebracht

wurde es heller, floss etwas zusammen und bildete eine halbharte Masse. Im Exsiccator getrocknet, wurde das Harz wieder pulverig und war in allen Harzlösungsmitteln fast vollständig löslich.[1]

Die ätherische Lösung reagierte sauer und hatte einen ganz andern Geschmack und Geruch als diejenige der andern Gräberharze.

Die Säure- und Verseifungszahlen zeigten beträchtliche Abweichungen von denjenigen der Gräberharze Ia, Ib, Ic.

Die Titration ergab:

Säurezahl.

a) Direkte Titration (Phenolphthaleïn als Indikator):

1. Best. 1 gr. Rohharz brauchte 6,0 cm³ n/10 alk. KOH entsprechend 33,6
2. » 1 » » » 6,1 cm³ n/10 alk. KOH entsprechend 34,16
3. » 1 » » » 6,05 cm³ n/10 alk. KOH entsprechend 33,88

b) Indirekte Titration (Phenolphthaleïn als Indikator):

1. Best. 0,5 gr. Rohharz brauchte 3 cm³ n/10 alk. KOH entsprechend 33,6
2. » 0,5 » » » 3,05 cm³ n/10 alk. KOH entsprechend 34,1

Verseifungszahl.

a) Auf kaltem Weg (Phenolphthaleïn als Indikator):

1. Best. 1 gr. Rohharz brauchte 9 cm³ n/10 alk. KOH entsprechend 50,4
2. » 1 » » » 9,1 cm³ n/10 alk. KOH entsprechend 50,9

b) Auf heissem Weg (Phenolphthaleïn als Indikator):

1. Best. 1 gr. Rohharz brauchte 9,15 cm³ n/10 alk. KOH entsprechend 51,2
2. » 1 » » » 9,1 cm³ n/10 alk. KOH entsprechend 50,9

[1] Siehe die Tabelle Seite 45.

Aetherzahl.

Verseifungszahl	=	50,6
Säurezahl	=	33,86
Aetherzahl	=	16,74

Zur Untersuchung lösten wir 30 Gramm des Harzes in Aether auf und filtrierten. Es blieben 6 Gramm Verunreinigungen zurück.

Diese ätherische Lösung schüttelten wir mit 1%iger Kalihydratlösung so oft aus, bis keine Harzsäure mehr aufgenommen wurde.

Nachdem die ätherische Lösung von Säure befreit war, destillierten wir den Aether ab. Um das ätherische Oel zu erhalten, unterwarfen wir den Rückstand der Destillation mit Wasserdampf.

Das Destillat wurde mit Kochsalz gesättigt, mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung abdestilliert; im Kolben verblieb 1,5 Gramm helles, gelbes Oel, dessen Geruch von demjenigen der früheren Harze wesentlich verschieden war.

Nachdem das Harz von Säure und ätherischem Oel befreit war, wurde dasselbe in Alkohol gelöst. Es war bis auf einen geringen Rückstand vollständig löslich. Die Lösung wurde filtriert und in mit Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen. Sofort fiel ein weissgelber Niederschlag aus, der ein Gewicht von 18 Gramm hatte.

Wir fanden:

Säure	= 17	%
Aetherisches Oel	= 5	»
Resen	= 54	»
Verlust und Verunreinigungen	= 24	»
	100	%

Untersuchung des Gräberharzes Nr. Ic.

(Harz aus dem gleichen Sarge wie die Harze Nr. I*a* und I*b*, aber von der Oberfläche der Harzmasse.)

Das Harz bildete ein graubraunes bis gelbbraunes Pulver. Beim Zerreiben entwickelte es einen Geruch nach Thymol. In Alkohol war das Harz nicht vollständig löslich, in Aether dagegen löste es sich, bis auf die Verunreinigungen (ca. 16—17%), vollständig auf. Die Lösung reagierte sauer. Nach dem Verdunsten

des Lösungsmittels liess der Rückstand einen an Thymian erinnernden Geruch wahrnehmen (wie bei den Gräberharzen Nr. Ia und Ib).

Die Titration des Harzes ergab:

Säurezahl.

a) Direkte Titration (Phenolphthaleïn als Indikator):

1. Best. 1 gr. Harz brauchte 11 cm³ n/10 alk. KOH entsprechend 61,6
2. » 1 » » » 11,05 cm³ n/10 alk. KOH entsprechend 61,8

b) Indirekte Titration (Phenolphthaleïn als Indikator):

1. Best. 1 gr. Harz brauchte 11,2 cm³ n/10 alk. KOH entsprecheud 62,72
2. » 1 » » » 11,2 cm³ n/10 alk. KOH entsprechend 62,72

Verseifungszahl.

a) Auf heissem Weg (Phenolphthaleïn als Indikator):

1. Best. 1 gr. Harz brauchte 14,8 cm³ n/10 alk. KOH entsprechene 82,88
2. » 1 » » » 14,75 cm³ n/10 alk. KOH entsprechend 82,6

b) Auf kaltem Weg (Phenolphthaleïn als Indikator):

1. Best. 0,2 gr. Harz brauchte 2,95 cm³ n/10 alk. KOH entsprechend 82,6
2. » 0,2 » » » 3 cm³ n/10 alk. KOH entsprechend 84,0

Aetherzahl.

Verseifungszahl	= 83,02
Säurezahl	= 62,21
Aetherzahl	= 20,81

Sowohl Säurezahlen als auch Verseifungszahlen weichen von denjenigen der Gräberharze Nr. II, Ia u. Ib erheblich ab.

Zur weitern Untersuchung lösten wir 30 Gramm in Aether auf,

filtrierten und schüttelten die Lösung mit 1%iger Na_2CO_3-Lösung so lange, bis sich keine Säure mehr binden liess.

Die Ausschüttelungsflüssigkeit wurde durch Erwärmen von Aether befreit und nach dem Erkalten in mit Salzsäure angesäuertes Wasser filtriert. Die Harzsäure fiel als schön weisser Niederschlag aus. Getrocknet wog die rohe Säure 14 Gramm.

Von der, von Säure befreiten ätherischen Lösung wurde der Aether abgezogen und durch Wasserdampf das ätherische Oel übergetrieben. Das aus dem Destillate auf die schon öfters beschriebene Weise isolierte Oel betrug 1 Gramm und hatte den nämlichen Geruch wie dasjenige der Harze Nr. Ia und Ib.

Das im Kolben zurückgebliebene Resen wurde mit Alkohol erwärmt. Ein Teil ging in Lösung. Diese Lösung gab mit angesäuertem Wasser einen weissen körnigen Niederschlag im Gewichte von 6,5 Gramm. Der in Alkohol unlösliche Teil wurde in wenig Aether aufgenommen und durch Eingiessen in Alkohol gefällt; dieser Teil war klebrig und haftete stark am Boden des Gefässes. Er wog 4,5 Gramm.

Wir fanden bei 30 Gramm Harz:

Säuren	47	%		
Aetherisches Oel	3,5	»		
Resen	34	»	20 %	löslich
			13,5 »	unlöslich
Verlust und Verunreinigungen	15,5	»		
	100	%		

Die Gräberharze Nr. Ia, Ib u. Ic stimmen unter einander zwar nicht völlig überein, zeigen aber ihrem ganzen Verhalten nach so viel Aehnlichkeit mit dem Mastix, dass wir, besonders nach dem Verhalten des Resens zu Alkohol, zu der Annahme berechtigt sind, dass der Hauptbestandteil des Harzes jedenfalls Mastix war. Vielleicht ist, wohl besonders bei Nr. Ic noch eine Beimischung vorhanden. Jedenfalls war das Harz mit einer thymolhaltigen Substanz parfumiert worden. Ganz abweichend verhält sich Grabharz Nr. II.

Uebersicht.

Gräberharz	*No. Ia*	*No. Ic*	*Mastix*	*No. II*
Harzsäuren:	35,0	47,0	42,5	17,0
an Ammoncarbonat gehend	4,0	—	4,0	—
an Soda gehend	31,0	—	38,5	—
Aetherisches Oel	3,5	3,5	2,0	5,0
Resen:	48,0	34,0	50,0	54,0
in Alkohol löslich: Teil	30,0	20,0	30,0	—
in Alkohol unlöslich: Teil	18,0	13,5	20,0	—
Verlust u. Verunreinigungen	13,5	15,5	5,5	24,0

Ueber das

Caricari-Elemi.

Ueber das Caricari-Elemi.

Da schon *Cremer*[1] die Literatur über Elemi zusammengestellt und auch die Zusammensetzung der hauptsächlichsten Elemi-Arten festgestellt hat, beschränkt sich nachstehende Arbeit auf die Untersuchung des noch nicht untersuchten Caricari-Elemi.

Das Resina Caricari, welches mir zu verschaffen Herr Professor *Tschirch* die Güte hatte, war in Pisangblätter eingewickelt. Es stammte aus der *Brasilianischen Ausstellung* in Berlin 1886. Die Stammpflanze ist unbekannt.

Die äussere Schicht des Harzes ist hart, doch findet sich im Innern eine halbweiche, grünlich-gelbe Partie.

Der Geruch ist angenehm und erinnert an Terpentin und Zitronenöl.

Wenn man eine Probe des Harzes auf einem Objektträger mit Alkohol behandelt, so bemerkt man bei der mikroskopischen Betrachtung, dass ein Teil des Harzes sich in Alkohol löst, ein Teil in Form von Nadeln und Drusen ungelöst zurückbleibt.

In Wasser ist Caricari-Elemi unlöslich; in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Toluol ist es vollständig löslich. In Essigäther, Benzol, Aceton, 80%iger Chloralhydratlösung fast vollständig, in Petroläther, Methylalkohol und Alkohol nur zum Teil löslich.

Die Titration ergab folgende Zahlen:

Säurezahl.

a) Direkte Titration (Phenolphthaleïn als Indikator):

1. Best. 1 gr. Rohharz brauchte 4,8 cm³ n/10 alk. KOH entsp. 26,88
2. » 1 » » » 4,85 » n/10 » » » 27,16

b) Indirekte Titration (Phenolphthaleïn als Indikator):

1. Best. 1 gr. Rohharz brauchte 4,95 cm³ n/10 alk. KOH entsp. 27,7
2. » 1 » » » 4,9 » n/10 » » » 27,44

[1] Archiv der Pharmacie 1902, Seite 293.

Verseifungszahl.

a) Auf kaltem Weg. (Phenolphthaleïn als Indikator):

1. Best. 1 gr. Rohharz brauchte nach 24 Std. 10,2 cm³ n/10 alk. KOH entsprechend 57,12
2. » 1 » » » » 48 » 10,4 cm³ n/10 alk. KOH entsprechend 58,24

b) Auf heissem Weg. (Phenolphthaleïn als Indikator):

1. Best. 1 gr. Rohharz brauchte 11 cm³ n/10 alk. KOH entsp. 61,6
2. » 1 » » » 10,9 » n/10 » » » 61,04

Aetherzahl.

Verseifungszahl	= 59,5
Säurezahl	= 27,29
Aetherzahl	= 32,21

1. Mit Ammonkarbonat ausgeschüttelte Harzsäure.

Isocarieleminsäure.

Das in Aether gelöste Harz wurde in einem Scheidetrichter mit 1%iger Ammoniumkarbonatlösung geschüttelt.

Aus der Ausschüttelungsflüssigkeit wurden, nach dem Entfernen des gelösten Aethers durch Erwärmen, die Harzsäuren durch Eintragen der Lösung in mit Salzsäure angesäuertes Wasser abgeschieden. Der Niederschlag wurde mit destilliertem Wasser so lange gewaschen, bis das Filtrat keine Salzsäure-Reaktion mehr gab, dann wurde er ohne Wärmeanwendung gut getrocknet.

Die ersten Ausschüttelungen lieferten gelbe Niederschläge; nach und nach, je weiter die Ausschüttelung vorschritt, wurden die Niederschläge weisser. Um die ätherische Harzlösung von der an Ammoniumkarbonat gehenden Säure zu befreien, mussten wir 15 Ausschüttelungen vornehmen; aus den 200 Gramm Harz, die in Arbeit genommen wurden, erhielten wir ungefähr 10 Gramm rohe Säure, also 5%.

Wir versuchten diese Säure durch Kristallisation zu reinigen, indem wir sie in Alkohol, Methyl-Aethylalkohol, Aether und Alkohol, Toluol, Chloroform, Petroläther und Alkohol lösten und zur

Kristallisation stellten. Da keine Kristallisation eintrat, versuchten wir die Säure durch Wiederauflösen in Alkohol und Fällen zu reinigen. Da es auf diese Weise nicht gelang, die Säure rein weiss zu erhalten, versuchten wir das Reinigungsverfahren einzuschlagen, welches *Tschirch* und *Saal*[1] bei der Untersuchung von Elemi-Arten mit Erfolg angewendet haben.

Die Säure wurde in Petroläther, in welchem sie sich bis auf einen geringen Rückstand vollständig löste, gelöst. Nach dem Filtrieren wurde die Lösung abgedunstet, der Rückstand in Aether aufgenommen und diese ätherische Lösung mit 1%iger Ammoniumkarbonatlösung ausgeschüttelt. Die Ausschüttelungen lieferten ca. 3,5% (vom Ausgangsmaterial) Säure von gelblich-weisser Farbe. Die Säure schmolz zwischen 75°—76° C. und erstarrte nach dem Erkalten zu einer glasigen Masse. Sie war in Wasser unlöslich; löslich in Aether, Alkohol, Petroläther, Essigäther, Aceton, Toluol, Xylol, Chloroform, Amyl- und Methylalkohol.

Die Lösung der Säure in Alkohol reagierte sauer. Die Säure ist optisch inaktiv.

Die Elementaranalyse des getrockneten Körpers ergab:

I. aus 0,0554 gr. Subst. 0,1608 CO_2 und 0,0475 H_2O
II. aus 0,0642 gr. Subst. 0,18714 CO_2 und 0,0549 H_2O

In Prozenten:

	I.	II.	Im Mittel
C =	79,15	79,49	79,32
H =	9,52	9,501	9,51

Berechnet für die Formel:

$$C_{38}H_{56}O_4 \begin{cases} C = 79{,}16 \\ H = 9{,}7 \end{cases}$$

Diese Säure wurde *Isocarieleminsäure* genannt.

Die Titration ergab:

Säurezahl.

a) Direkte Titration (Phenolphthaleïn als Indikator):

1. Best. 0,125 gr. Subst. brauchten 2 cm³ n/10 alk. KOH entsp. 89,6

[1] Archiv der Pharmacie 1903, Seite 150.

b) Indirekte Titration (Phenolphthaleïn als Indikator):

2. Best. 0,0625 gr. Subst. brauchten 1 cm^3 n/10 alk. KOH entsp. 89,6

Kalisalz.

0,125 gr. Subst. brauchten 2 cm^3 n/10 alk. KOH entsprechen somit 6,2 % Kal.

Die Formel $C_{38}H_{55}KO_4$ verlangt 6,3 % Kalium.

Cholesterinreaktionen.

Bei den Cholesterinreaktionen zeigte der Körper folgendes Verhalten:

I. Liebermannsche Reaktion: Färbung rot, braunrot, violett, grauviolett, braun.

II. Salkowski-Hessesche Reaktion: Chloroform farblos; Schwefelsäure braunrot; ohne Fluoreszenz.

III. Salkowskische Reaktion: Keine Färbung des Rückstandes in der Porzellanschale.

IV. Machsche Reaktion: Färbung des Rückstandes violettbraun, braun und grünlich-gelb.

V. Hirschsohnsche Reaktion: In der Kälte keine Färbung; in der Wärme gelbe Farbe, braunrot.

VI. Tschugaeffsche Reaktion: Rosa, mit grünlicher Fluoreszenz; nach 24 Stunden schmutzigrot; Fluoreszenz bleibt.

2. Mit Soda ausgeschüttelte Harzsäuren.

Die mit Ammonkarbonat vollständig erschöpfte, ätherische Harzlösung behandelten wir mit 1%iger Natriumkarbonatlösung. Nachdem die Ausschüttelung durch gelindes Erwärmen vom Aether befreit war, wurde die erkaltete Lösung in mit Salzsäure angesäuertes Wasser gebracht. Es fiel bei den ersten Ausschüttelungen ein gelber Niederschlag aus; nach und nach wurden aber bei den weitern Ausschüttelungen die Fällungen weiss. Um die Säure des Harzes vollständig zu binden waren 35 Liter 1%iger Sodalösung notwendig. Wir bekamen auf diese Weise ungefähr 70 Gramm einer fast weissen Säure, die wir durch wiederholtes Auflösen in Aether, Ausschütteln mit Sodalösung und Fällen mit salzsäurehaltigem Wasser, rein weiss erhielten.

Carieleminsäure.

Die Rohsäure stellten wir, in Aetheralkohol gelöst, zur Kristallisation. Nach und nach schieden sich zahlreiche Kristalle aus, welche bisweilen zu Aggregaten vereinigt waren. Dieselben wurden von der Mutterlauge abfiltriert und zwischen Filtrierpapier gepresst. Aus der Mutterlauge schieden sich noch weitere Mengen Kristalle aus, die wir durch Abfiltrieren und Abpressen, Wiederauflösen in Alkohol etc., reinigten. Die Ausbeute an reiner, kristallisierter Säure betrug 24 Gramm. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus heissem Alkohol gelang es, die Kristalle vollständig farblos und aschefrei zu erhalten.

Die Kristalle haben eine reinweisse Farbe und manchmal eine Länge von 7—10 Millimeter. Der Schmelzpunkt liegt bei 215° C.

Diese kristallisierende Säure war in Wasser unlöslich, aber löslich in Alkohol, Essigäther, Methylalkohol, Aether, Chloroform, Toluol, Xylol, Aceton und Schwefelkohlenstoff.

Die Säure ist optisch inaktiv.

Die Titration ergab:

Säurezahl.

a) Direkte Titration (Phenolphthaleïn als Indikator):

1. Best. 0,078 gr. Subst. brauchten 1,3 cm^3 n/10 alk. KOH entsp. 93,3

b) Indirekte Titration (Phenolphthaleïn als Indikator):

1. Best. 0,0921 gr. Subst. brauchten 1,5 cm^3 n/10 alk. KOH entsp. 91,2

Die Elementaranalyse der bei 100° C. getrockneten Säure ergab:

I.	aus	0,0816	gr.	Subst.	0,23684	CO_2	und 0,0727	H_2O
II.	»	0,08	»	»	0,23258	CO_2	» 0,07043	H_2O
III.	»	0,0879	»	»	0,25474	CO_2	» 0,07632	H_2O
IV.	»	0,0742	»	»	0,21509	CO_2	» 0,06468	H_2O

In Prozenten:

	I.	II.	III.	IV.	im Mittel
C =	79,157	79,28	79,038	79,057	79,13
H =	9,89	9,78	9,647	9,68	9,74

Berechnet für die Formel:

$$C_{38}\ H_{56}\ O_4 \begin{cases} C = 79{,}16 \\ H = 9{,}7 \end{cases}$$

Die Säure wurde *Carieleminsäure* genannt.

Kalisalz.

0,078 gr. Subst. brauchten 1,3 cm^3 n/10 alk. KOH entsp. 6,5 % Kal.

Die Formel $C_{38}H_{55}KO_4$ verlangt 6,3 % Kal.

Cholesterinreaktionen.

I. Liebermannsche Reaktion: Färbung rot, braunrot, violett, violettbraun, braun.

II. Salkowski-Hessesche Reaktion: Chloroform farblos; Schwefelsäure rotbraun; ohne Fluoreszenz.

III. Salkowskische Reaktion: Keine Färbung des Chloroforms in der Porzellanschale.

IV. Machsche Reaktion: Färbung des Rückstandes violettbraun, gelb, schmutziggrün.

V. Hirschsohnsche Reaktion: In der Kälte keine Färbung, in der Wärme gelbrot.

VI. Tschugaeffsche Reaktion: Rosa, rot; fluoresziert grünlich, Nach 24 Stunden gelbrot; fluoresziert.

Die Molekulargewichtsbestimmung (Seite 66) ergab im Mittel 575 (berechnet für $C_{38}H_{56}O_4 = 576$).

Molekulargewichtsbestimmung

nach Beckmann.

Lösungsmittel Aceton. Siedepunkt 56° C. K. M. Siedeerhöhung für 100 gr. Aceton = 16,941° C.

Versuch Nr.	Gr. Lösungsmittel Aceton	Gr. Substanz in Pastillenform	*Beobachtete Erhöhung*			*Gefunden. Molekulargewicht*		Molekulargewicht berechnet f. d. Formel $C_{38}H_{56}O_4$
			Erhöhung des Thermometers	Erhöhung für die gesamte Substanz	Erhöhung für die einzelne Pastille	einzelne Werte	im Mittel	
1	25,0	0,0962	3,39 3,402	0,012	0,012	545		
2		0,0952	3,414	0,024	0,012	537		$C_{38} = 456$
3		0,0958	3,426	0,036	0,012	540	575	$H_{56} = 56$
4		0,0889	3,436	0,046	0,01	602		$O_4 = 64$
5		0,0833	3,446	0,056	0,01	564		576
6		0,1134	3,460	0,070	0,014	547		

Carielemisäure.

Nachdem sich aus der Mutterlauge selbst nach monatelangem Stehen keine Kristalle mehr abschieden, versuchten wir aus der braunen, dickflüssig gewordenen Mutterlauge eine zweite Säure zu bekommen.

Zu diesem Zwecke verdünnten wir die Mutterlauge mit Alkohol und gossen sie in mit Salzsäure angesäuertes Wasser ein. Es fiel sofort ein weisser, flockiger Niederschlag aus.

Der sorgfältig gewaschene und ohne Anwendung von Wärme getrocknete Niederschlag betrug im ganzen 40 Gramm (von 200 Gramm Ausgangsmaterial). Der Schmelzpunkt lag bei 120° C.

Behufs Reinigung wurde der Niederschlag in Petroläther gelöst und von dem geringen, ungelöst gebliebenen Rückstand abfiltriert. Der Rückstand, welchen das Filtrat nach dem Abdampfen des Petroläthers lieferte, wurde in Alkohol aufgelöst und aus dieser, sauer reagierenden Lösung, wurde durch Eintragen in salzsäurehaltiges Wasser, die Harzsäure ausgeschieden. Nach dem Waschen und Trocknen zeigte sie den unveränderten Schmelzpunkt von 120° C.

Diese Säure war in Alkohol, Aether, Chloroform, Toluol, Xylol, Benzol, Aceton etc. löslich. Sie erwies sich als optisch inaktiv.

Die Titration ergab:

Säurezahl.

a) Direkte Titration (Phenolphthaleïn als Indikator):

1. Best. 0,0642 gr. Subst. brauchten 1 cm^3 n/10 alk. KOH entsp. 87,2
2. Best. 0,0712 gr. » » 1,1 » n/10 » » » 86,5

b) Indirekte Titration (Phenolphthaleïn als Indikator):

1. Best. 0,1154 gr. Subst. brauchten 1,8 cm^3 n/10 alk. KOH entsp. 87,3

Die Elementaranalyse des bei 100° C. getrockneten Körpers ergab folgende Resultate:

I.

1. 0,085 gr. Subst. lieferten 0,244 CO_2 und 0,0755 H_2O
2. 0,099 gr. » » 0,2853 CO_2 » 0,0875 H_2O
3. 0,0763 gr. » » 0,219 CO_2 » 0,0748 H_2O

In Prozenten:

I.	II.	III.	Im Mittel
C = 78,28	78,59	78,27	78,38
H = 9,87	9,82	9,81	9,83

Berechnet für die Formel:

$$C_{37}H_{56}O_4 \begin{cases} C = 78,7 \\ H = 9,89 \end{cases}$$

Die Säure wurde *Carielemisäure* genannt.

Kalisalz.

0,0756 gr. Subst. brauchten 1,18 cm³ n/10 alk. KOH entsp. 6,08 % Kal.
Die Formel $C_{37}H_{55}KO_4$ verlangt 6,4 % Kal.

Cholesterinreaktionen.

I. Liebermannsche Reaktion: Rot, dunkelrot, violett, grünlich-braun, braun.

II. Salkowski-Hessesche Reaktion: Chloroform farblos; Schwefelsäure rotbraun; ohne Fluoreszenz.

III. Salkowskische Reaktion: Keine Färbung.

IV. Machsche Reaktion: Färbung des Rückstandes violettbraun, violettgrau.

V. Hirschsohnsche Reaktion: In der Kälte keine Färbung; in der Wärme rosarot, rotbraun.

VI. Tschugaeffsche Reaktion: Rosarot; fluoresziert grünlich. Nach 24 Stunden: fluoresziert grünlich und ist schmutzigrot.

Aetherisches Oel.

Zur Gewinnung des ätherischen Oeles benutzten wir die ätherische Harzlösung, aus welcher die Säuren mit Ammoniumkarbonat- und Sodalösung entfernt worden waren. Der Aether wurde abgezogen und die hellbraune Masse der Destillation mit Wasserdampf unterworfen.

Das Destillat war mit einer Oelschicht bedeckt. Das ganze Destillat wurde mit Kochsalz behandelt, mit Aether im Scheidetrichter ausgeschüttelt und der abgetrennte Aether abdestilliert.

Es blieb eine hellgelbe Flüssigkeit zurück, deren Geruch an Zitronenöl und Dill erinnerte; die Ausbeute betrug 6 Gramm = 3%.

Bitterstoff.

Nach der Destillation blieb über dem Harze eine braune Flüssigkeit, die filtriert, eingedampft und, ohne Erfolg, zur Kristallisation gestellt wurde; sie hatte einen bittern Geschmack und einen aromatischen Geruch.

Durch Bleiessig wurde die Flüssigkeit getrübt; mit Tannin bildete sich ein Niederschlag; Eisenchlorid bewirkte eine Trübung.

Amyrin.

Zur Darstellung des Amyrins lösten wir die nach dem Abtreiben des ätherischen Oeles im Kolben zurückgebliebene Harzmasse in Aether auf, setzten Alkohol hinzu und stellten das Ganze zur Kristallisation.

Nach einiger Zeit schieden sich Kristalle aus, die durch Filtrieren und Abpressen zwischen Filtrierpapier von der Mutterlauge getrennt wurden.

Nach mehrmaligem Umkristallisieren bekamen wir zwei Arten von Kristallen, nämlich nadel- und drusenförmige Kristalle. Beide Kristallformen waren in Alkohol schwer löslich; leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol, Essigäther, Toluol, sowie auch in heissem Alkohol.

An Kalilauge gab der Körper nichts ab und auch schmelzendes Kali wirkte auf denselben nicht, da man den Körper aus der Schmelze wieder in Aether auflösen und in denselben Kristallformen mit dem gleichen Schmelzpunkt bekommen konnte.

Optisches Verhalten des Amyrins:

1. Die Lösung von 0,29 gr. Substanz in 10 cm^3 Benzol zeigte in 100 mm lang. Schicht eine Ablenkung von 2° 45', also D = +90° 29'.
2. Die Lösung von 0,585 gr. Substanz in 20 cm^3 Benzol zeigte in 200 mm lang. Schicht eine Ablenkung von 5° 40', also D = +90° 45'.

Das Amyrin schmilzt bei 175° C. Aus 500 Gramm bekamen wir höchstens 15 Gramm, so dass hier weniger Amyrin vorhanden ist als in den andern, schon untersuchten Elemi-Arten.

Die Elementaranalyse des über Schwefelsäure getrockneten Amryns ergab folgende Resultate:

0,0844 gr. Substanz gaben 0,2605 CO_2 und 0,0883 H_2O.

In Prozenten:

C = 84,17
H = 11,624.

Berechnet für die Formel:

$$C_{30}H_{50}O \begin{cases} C = 84,51 \\ H = 11,74. \end{cases}$$

Cholesterinreaktionen.

I. Liebermannsche Reaktion: Färbung rot, purpurrot, violett, braun, grünlich-braun.

II. Salkowski-Hessesche Reaktion: Chloroform farblos; Schwefelsäure gelbbraun, fluoresziert.

III. Salkowskische Reaktion: Keine Färbung.

IV. Machsche Reaktion: Rückstand violettbraun, violett, grün.

V. Hirschsohnsche Reaktion: In der Kälte farblos; in der Wärme rosa, rot, rotbraun.

VI. Tschugaeffsche Reaktion: Rosa, rot; fluoresziert im Grünlichen; nach 24 Stunden gelbrot, schmutzigrot; fluoresziert nicht.

Durch die Untersuchungen von *Vesterberg* und *Tschirch* wissen wir, dass Amyrin kein einheitlicher Körper, sondern aus zwei isomeren Bestandteilen zusammengesetzt ist, die sich durch ihren Schmelzpunkt von einander unterscheiden. *Vesterberg* nannte einen dieser Bestandteile α- und den andern β-Amyrin. Um die Trennung beider zu bewerkstelligen stellte er die Acetate her.

Tschirch und *Cremer* fanden die Methode nicht sehr brauchbar. Sie benutzten die Benzoate zur Trennung. Wir haben das gleiche Verfahren angewendet.

6 Gramm Amyrin versetzten wir mit 4 Gramm Benzoylchlorid und erwärmten das Gemenge so lange auf dem Oelbad auf 130° C., bis keine Salzsäure mehr entwich, was ca. 8 Stunden in Anspruch nahm.

Das erkaltete Gemenge bestand aus α- und β-Amyrinbenzoat und freier Benzoesäure. Um die beiden Benzoate zu trennen, wurde mit 80% Aethylalkohol ausgezogen.

Das α-Amyrinbenzoat ging neben der freien Benzoesäure in Lösung, während das β-Amyrinbenzoat zurückblieb.

Das α-Amyrinbenzoat wurde nach mehrmaligem Kristallisieren aus 80% Alkohol in Form von schönen langen Prismen, deren Schmelzpunkt bei 191,5°—192,5° C. lag, erhalten.

Die Elementaranalyse des über Schwefelsäure getrockneten Körpers ergab:

aus 0,1527 gr. Substanz 0,4656 CO_2 und 0,1422 H_2O.

In Prozenten:

C = 83,15
H = 10,34.

Berechnet für die Formel:

$C_{30}H_{49}O\ COC_6H_5$ (α-Amyrinbenzoat) { C = 83,79 / H = 10,13.

Um das α-Amyrinbenzoat in Amyrin und Benzoesäure zu zerlegen, verseiften wir dasselbe mit einer 5%igen alkoholischen Kalihydratlösung; die Spaltung ging rasch vor sich. Wir dampften die Lösung ein und kochten den Rückstand mit heissem Wasser aus, um die Benzoesäure zu entfernen.

Der Rückstand wurde aus Aetheralkohol umkristallisiert. Nach mehrmaligem Umkristallisieren erhielten wir α-Amyrin als Kristall-Aggregate, die bei 182° C. schmolzen.

Die Elementaranalyse des über Schwefelsäure getrockneten α-Amyrins ergab:

aus 0,0954 gr. Substanz 0,2951 CO_2 und 0,1001 H_2O.

In Prozenten:

C = 84,36
H = 11,65.

Berechnet für die Formel:

$C_{30}H_{50}O$ (α-Amyrin) { C = 84,5 / H = 11,7.

Der in 80% Alkohol unlösliche Teil der Amyrinbenzoate, das β-Amyrinbenzoat, liess sich aus Petroläther kristallisieren. Auch

nach mehrmaligem Umkristallisieren besassen aber die Kristalle des β-Amyrinbenzoates eine etwas gelbliche Farbe. Der Schmelzpunkt lag bei 228°—229° C.

Die Elementaranalyse des bei 100° getrockneten Körpers ergab:

aus 0,0953 gr. Substanz 0,2932 CO_2 und 0,0869 H_2O.

In Prozenten:

C = 83,9
H = 10,3

Berechnet für die Formel:

$C_{30}H_{49}O\ COC_6H_5$ (β-Amyrinbenzoat) { C = 83,79 / H = 10,13.

Um aus dem β-Amyrinbenzoat das β-Amyrin darzustellen, wurde dasselbe mit 5%iger alkoholischer Kalilauge verseift. Die Verseifung ging nicht so glatt; man musste 10—12 Stunden erhitzen und die Kalilauge häufig erneuern.

Die Lösung dampften wir zur Trockne und kochten den Rückstand mit Wasser aus. Der Rückstand wurde in Aetheralkohol gelöst zur Kristallisation gebracht. Es bildeten sich schöne lange silberglänzende Kristallnadeln, vom Schmelzpunkt 192° C.

Die Elementaranalyse der gut getrockneten Substanz gab folgende Zahlen:

0,1235 gr. Substanz lieferten 0,382 CO_2 und 0,1298 H_2O.

In Prozenten:

C = 84,36
H = 11,67.

Berechnet für die Formel:

$C_{30}H_{50}O$ (β-Amyrin) { C = 84,5 / H = 11,7.

Die Resultate stimmen mit denen von *Vesterberg, Cremer* und *Saal* überein.

Resen.

Nachdem die Mutterlauge des Amyrins auch nach langem Stehen keine Amyrinkristalle mehr abschied, liessen wir sie ein-

dunsten und untersuchten den Rückstand unter dem Mikroskop. Da auch hier keine Kristalle bemerkbar waren, lösten wir ihn in Alkohol auf und gossen die Lösung in mit Salzsäure angesäuertes Wasser ein. Sofort fiel ein weisser Niederschlag aus. Um den Körper zu reinigen, wiederholten wir das Auflösen und Fällen 4—5 mal.

Nach dem Auswaschen und Trocknen dieses Niederschlages bekamen wir ein gelblich-weisses Pulver, das bei 75°—76° C. schmolz und leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Benzol, Petroläther, Toluol, Essigäther und Xylol war. Der Körper ist optisch inaktiv.

Es war unmöglich das Resen zu kristallisieren. Die Elementaranalyse des im Exsiccator getrockneten Körpers ergab:

1. aus 0,0586 gr. Substanz 0,168 CO_2 und 0,0684 H_2O
2. » 0,1324 » » 0,3806 » » 0,1499 »
3. « 0,1283 » » 0,3688 » » 0,1473 »

In Prozenten:

	I.	II.	III.	Im Mittel.
C =	78,18	78,39	78,39	78,32
H =	12,96	12,58	12,7	12,73

Berechnet für die Formel:

$$C_{24}H_{46}O_2 \begin{cases} C = 78,7 \\ H = 12,5. \end{cases}$$

Der Körper wurde *Carieleresen* genannt.

Cholesterinreaktionen.

Bei den Cholesterinreaktionen zeigte das Resen folgendes Verhalten:

I. Liebermannsche Reaktion: Färbung rotbraun, braun, schmutziggrün.

II. Salkowski-Hessesche Reaktion: Chloroform gelblich, Schwefelsäure braunrot; fluoresziert.

III. Salkowskische Reaktion: Keine Färbung.

IV. Machsche Reaktion: Färbung des Rückstandes gelb und rotbraun, grünlich.

V. Hirschsohnsche Reaktion: In der Kälte gelblich, in der Wärme purpurrot.

VI. Tschugaeffsche Reaktion: Rosa, rot; fluoresziert grünlich; nach 24 Stunden schmutzig, gelblich-rot.

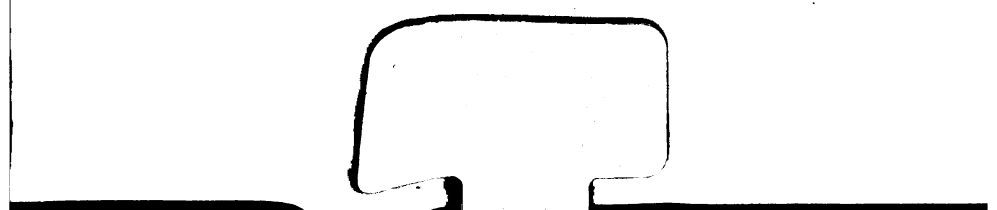
Nach den vorstehenden Untersuchungen ergibt sich für das Caricari-Elemi folgende prozentische Zusammensetzung:

1. Freie Harzsäuren:	
In Ammoncarbonat löslich	3,5 %
Isocarieleminsäure = $C_{38}H_{56}O_4$.	
In Soda löslich: rohe Säure	35,0 »
Carieleminsäure = $C_{38}H_{56}O_4$ (12%).	
Carielemisäure = $C_{37}H_{56}O_4$ (20%).	
2. Amyrin $C_{30}H_{50}O$	3,0 »
3. Resen: Carieleresen = $C_{24}H_{56}O_2$	41,5 »
4. Aetherisches Oel	3,0 »
5. Bitterstoff, Verlust und Verunreinigungen etc.	14,0 »
	100,0 %

Die vorliegenden Untersuchungen wurden im Herbst 1902 auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. *A. Tschirch* im pharmazeutischen Institut der Universität Bern begonnen und im Winter 1903 abgeschlossen.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. A. Tschirch

meinen herzlichsten Dank auszusprechen für die steten Anregungen und namentlich für das liebenswürdige Entgegenkommen, womit er mich bei der Bearbeitung dieses Themas unterstützt hat, sowie auch für alles was er während meiner ganzen Studienzeit getan hat.

Den gleichen Dank schulde ich Herrn Professor ***Dr. Oesterle.***